



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI URBINO "Carlo Bo"
*Dottorato di Ricerca XXVIII ciclo, Scienze della
Complessità*

**CARATTERIZZAZIONE QUANTITATIVA E QUALITATIVA
DI COMPONENTI DI CELLE SOLARI DI TERZA
GENERAZIONE
DYE SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC)**

**Tutor: Chiar.ma Prof.ssa
MARIA FRANCESCA OTTAVIANI**

**Tesi di Laurea di:
SUSANNA LUCCHI**

**Co-relatore: Dott.
ALBERTO FATTORI**

**Anno Accademico
2015-2016**

A Giove.....

INDICE

PUBBLICAZIONI	7
CAPITOLO 1. INTRODUZIONE	
1.1 Background	8
1.2 Scopi e obiettivi	10
Bibliografia	12
CAPITOLO 2. LA TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA	
2.1 Introduzione	14
2.2 La storia del fotovoltaico	16
2.3 L' effetto fotovoltaico	17
2.4 Il fotovoltaico inorganico	22
2.5 Principio di funzionamento di una celle fotovoltaica e misura delle sue prestazioni	30
<i>2.5.1 L'efficienza</i>	33
Bibliografia	35
CAPITOLO 3. IL FOTOVOLTAICO ORGANICO	
3.1 Introduzione	39
3.2 L' effetto fotovoltaico nei materiali organici	41
3.3 Storia del fotovoltaico organico	44
3.4 Problemi relativi alle celle organiche	46
Bibliografia	48
CAPITOLO 4. DSSC, CELLE SOLARI SENSIBILIZZATE AL COLORANTE	
4.1 Introduzione	51
4.2 Fotosintesi e DSSC	53
4.3 Componenti delle DSSC	54
<i>4.3.1 L'elettrodo semiconduttore</i>	54
<i>4.3.2 Il colorante</i>	55
<i>4.3.3 Il catalizzatore</i>	58

4.3.4	<i>La soluzione elettrolitica</i>	58
4.3.5	<i>Additivi nelle soluzioni elettrolitiche</i>	60
4.4	Funzionamento della cella DSSC	62
4.5	Stabilità dei dispositivi fotovoltaici	68
4.6	Vantaggi e stato dell'arte della tecnologia DSSC	70
	Bibliografia	73
CAPITOLO 5. LE ANTOCIANINE UTILIZZATE COME COLORANTI IN DSSC		
5.1	Introduzione	79
5.2	La chimica delle antocianine	84
5.3	Tipologie vegetali indagate	85
5.3.1	<i>Vinacce</i>	86
5.3.2	<i>Acai berry</i>	88
5.3.3	<i>Sambuco</i>	90
5.3.4	<i>Corniole</i>	91
5.3.5	<i>Goji</i>	91
5.3.6	<i>Curcumina</i>	92
5.4	Tecniche estrattive delle antocianine	93
	Bibliografia	95
CAPITOLO 6. TEORIA E STRUMENTAZIONE		
6.1	Spettroscopia UV-Vis	98
6.2	HPLC preparativa	104
6.3	Solar Simulator, SS	107
	Bibliografia	110
CAPITOLO 7. MATERIALI E METODI		
7.1	Introduzione	111
7.2	Materiali utilizzati per la caratterizzazione delle celle DSSC	112
7.2.1	<i>Coloranti naturali a base di antocianine o pigmenti</i>	115
7.2.2	Soluzioni elettrolitiche	118

7.3 Strumenti per la realizzazione delle DSSC	120
7.4 Metodo di preparazione delle DSSC	124
7.4.1 Preparazione del vetro e identificazione dello strato conduttivo	124
7.4.2 Preparazione dell'elettrodo di titanio	124
7.4.3 Preparazione dell'elettrodo al platino	128
7.4.4 Preparazione dell'elettrodo al carbone	129
7.4.5. Unione degli elettrodi	130
Bibliografia	135
CAPITOLO 8. RISULTATI	
8.1 Analisi HPLC-preparative	139
8.2 Analisi UV-Vis	148
8.3 Test soluzioni elettrolitiche	155
8.4 Test simulatore solare	164
8.4.1 Acai	165
8.4.2 Vinacce	166
8.4.3 melanzane	167
8.4.4 Sambuco	167
8.4.5 Corniolo	168
8.4.6 Goji	169
8.4.7 Curcumina	169
8.5 Test su pH e Temperatura	169
8.5.1 Curcumina	170
8.5.2 Goji	171
8.5.3 Corniolo	171
8.5.4 Sambuco	173
8.5.5 Acai	173
8.5.6 Vinacce	174
8.5.7 Melanzane	176
8.6 Mix-dye: Acai-Curcumina	179

CAPITOLO 9. RIEPILOGO E CONCLUSIONI

9.1 Discussione dei risultati ottenuti dai vari test	181
9.2 Conclusioni	186

PUBBLICAZIONI

“Characterization of the TiO₂/Dye/Electrolyte Interfaces in Dye-Sensitized Solar Cells by Means of a Titania-Binding Nitroxide”, Alberto Fattori, Michela Cangiotti, Luigi Fiorani, Susanna Lucchi, and Maria Francesca Ottaviani, **2015**, Langmuir, Vol. 30, n° 45, pp. 13570-13580.

“Multi-Technique Characterization of Poly-L-lysine Dendrigrfts–Cu(II) Complexes for Biocatalysis”, Jean Christophe Rossi, Barabara Maret, Kevin Vidot, Jean-Patrick Francoia, Michela Cangiotti, Susanna Lucchi, Concetta Coppola, and Maria Francesca Ottaviani, **2014**, Macromolecular Bioscience, Vol. 15, n° 2, pp. 275-290.

“Copper(II) Complexes with 4-Carbomethoxypyrrolidone Functionalized PAMAM-Dendrimers: An EPR Study”, Maria Francesca Ottaviani, Michela Cangiotti, Alberto Fattori, Concetta Coppola, Susanna Lucchi, Mario Ficker, Johannes F. Petersen and Jorn B. Cristensen, **2013**, J. Phys. Chem., Vol. 117, n° 45, pp. 14163-14172.

CAPITOLO 1. INTRODUZIONE

1.1 Background

L' utilizzo delle cosiddette energie rinnovabili è in costante crescita assieme alla richiesta energetica mondiale. L'aumento smisurato della popolazione e il continuo sfruttamento di risorse preziose e non rinnovabili hanno portato il pianeta ad un punto critico in cui l'utilizzo di energie "pulite" risulta essere di fondamentale importanza per ripristinare un equilibrio necessario al proseguimento della vita [1,2]. La necessità di diversificare le fonti energetiche, unita agli impegni sul contenimento dei consumi e sulla riduzione delle emissioni di gas serra, ha portato, negli ultimi anni, a notevoli passi avanti nella ricerca e nello studio delle energie rinnovabili [3].

Lo sfruttamento dell'energia solare inizia, pertanto, ad avere un ruolo incisivo nel panorama energetico mondiale [3,4,5]. L'uomo, ispirandosi alla fotosintesi, è riuscito a sfruttare la fonte primaria d'energia del nostro pianeta, il Sole, considerato fonte di energia pulita per eccellenza [4,5,6].

L'energia solare può essere usata direttamente tramite l'utilizzo di pannelli fotovoltaici, pannelli solari termodinamici per quanto riguarda la produzione di energia elettrica e collettori solari per riscaldare acqua [7-8].

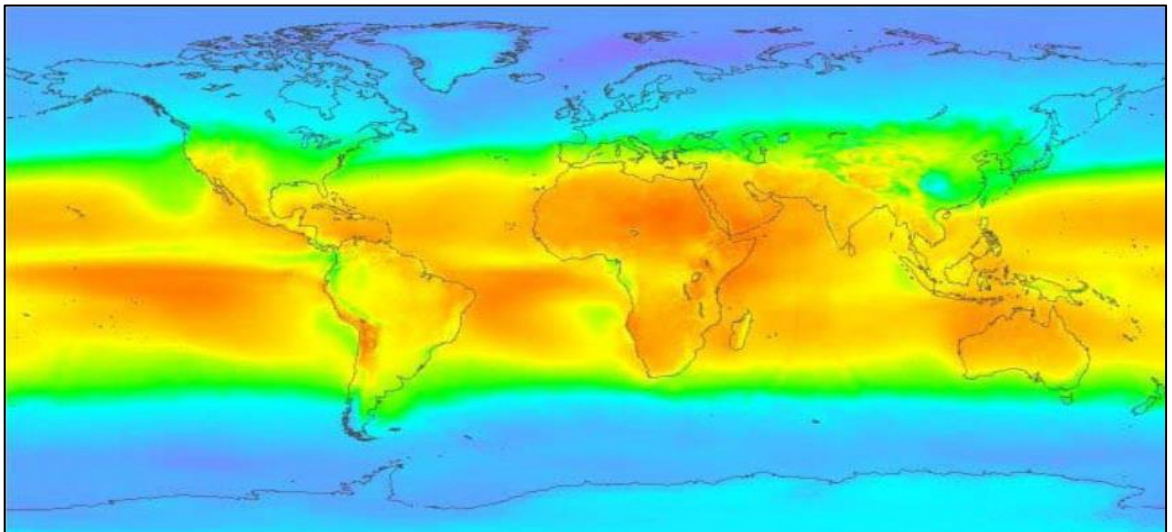


Figura 1. Fascia Solare

<http://ilsostenibile.it/2010/10/22/fotovoltaico-potenziale-lirraggiamento-sulla-fascia-solare-del-pianeta-vale-a-250gw-entro-il-2020/>

In Figura 1 è riportata la *fascia solare*, ovvero l'area a maggiore irraggiamento solare del pianeta. In particolare l'Africa settentrionale e il Medio Oriente dispongono di vaste regioni con irraggiamento particolarmente elevato, adatte all'installazione intensiva di impianti solari [9].

Il potenziale teorico disponibile nei paesi della *fascia solare* è ampiamente sufficiente per assicurare un contributo significativo alla copertura del fabbisogno energetico mondiale [9,10].

Nel mondo sono installati oltre 30 milioni di metri quadrati di pannelli solari di cui 3 milioni nella sola Unione Europea [10]. Anche in Italia, grazie soprattutto alle condizioni favorevoli di insolazione, l'impiego dell'energia solare e lo studio delle sue applicazioni sono in rapido sviluppo; la ricerca, la progettazione e la commercializzazione di impianti che la utilizzano sono in costante e progressivo aumento [11,12].

La tecnologia solare, chiamata fotovoltaica, si è sviluppata alla fine degli anni '50 nell'ambito di programmi spaziali, per i quali occorreva disporre di una fonte di energia affidabile ed inesauribile; la tecnologia fotovoltaica va oggi diffondendosi molto rapidamente anche per applicazioni terrestri, come l'alimentazione di utenze isolate o gli impianti installati su edifici, vetrate, tende e accessori come borse e zaini [12].

Il funzionamento dei dispositivi si basa sulla capacità di alcuni materiali semiconduttori, opportunamente trattati, di convertire l'energia della radiazione solare in energia elettrica senza bisogno di parti meccaniche in movimento [13].

Il materiale semiconduttore quasi universalmente impiegato oggi a tale scopo è il silicio, esso detiene l'80% del mercato mondiale [14].

Il componente base di un impianto è la cella fotovoltaica che è in grado di produrre circa 1,5 W di potenza in condizioni standard, cioè quando essa si trova a una temperatura di 25°C ed è esposta a una potenza di radiazione pari a 1000 W/m²[14].

Nel corso del tempo le celle fotovoltaiche hanno subito trasformazioni nei materiali utilizzati per la loro realizzazione, possiamo riconoscere, infatti, celle formate esclusivamente da materiali inorganici, come quelle che utilizzano silicio, e celle fotovoltaiche organiche [15].

Le tecnologie di prima e seconda generazione fotovoltaica utilizzano materiali inorganici che, pur riscontrando attualmente i migliori risultati, impiegano

composti inquinanti per i quali non esiste ancora un corretto metodo di smaltimento; inoltre tali tecnologie presentano costi piuttosto alti, riconducibili sia ai tipi di materiali impiegati sia ai processi produttivi necessari per realizzare e assemblare i moduli fotovoltaici [15,16,17].

Con il fotovoltaico organico, denominato di terza generazione, si cerca invece di andare in una direzione opposta, da una parte utilizzando materiali meno inquinanti (soprattutto rispetto al fotovoltaico di seconda generazione, che prevede l'impiego di leghe di metalli pesanti come materiali semiconduttori) e quasi totalmente riciclabili, dall'altra utilizzando tecnologie e strumentazioni notevolmente più semplici ed economiche rispetto a quelle normalmente utilizzate nelle precedenti generazioni fotovoltaiche [16,17].

La tecnologia di terza generazione è stata caratterizzata negli ultimi 15-20 anni da un notevole interesse da parte della comunità scientifica, e numerosi studi sono stati condotti in questo settore per cercare di individuare strutture e materiali per realizzare celle organiche in grado di fornire i risultati migliori in termini di efficienza, stabilità ed economicità; dopo anni di ricerca, attualmente l'attenzione si sta focalizzando soprattutto verso una tipologia di celle organiche, le DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cell*, vale a dire celle sensibilizzate al colorante)[18,19].

1.2 Scopi e obiettivi

Le DSSC rappresentano oggi la tecnologia fotovoltaica di terza generazione che più di tutte attira l'interesse di numerosi gruppi di ricerca di tutto il mondo, con l'obiettivo di rendere il fotovoltaico organico concorrenziale con le altre fonti energetiche rinnovabili e magari, in futuro non troppo lontano, competitivo nei confronti dei combustibili fossili.

All'interno di tale contesto si colloca dunque il presente lavoro di Dottorato appartenente al XXVIII ciclo, svolto presso l'Istituto di Scienze Chimiche-Fisiche dell'Università degli Studi di Urbino, in collaborazione con l'Istituto di Scienze Chimiche dei Materiali Selkuck University (Turchia).

Il primo periodo di dottorato è stato incentrato sullo studio e acquisizione dei metodi di assemblaggio delle celle solari partecipando attivamente ai progetti

realtivi allo studio di questa tecnologia portati avanti nel laboratorio della Professoressa Ottaviani. Questi lavori sono stati oggetto di una serie di pubblicazioni su riviste internazionali peer reviewed (Pagina 4).

Durante il periodo di dottorato l'attenzione è stata rivolta allo studio di vegetali dai quali sono state estratte, tramite l'impiego di varie tecniche, le antocianine, pigmenti naturali che costituiscono il colorante all'interno delle celle. Le antocianine estratte per questa ricerca sono state analizzate tramite tecnica spettroscopica UV-visibile per studiarne l'assorbanza in corrispondenza delle varie lunghezze d'onda. Un'altra strumentazione impiegata per la caratterizzazione delle antocianine estratte è stata l'HPLC-preparativa, tecnica necessaria per ottenere dati relativi alla tipologia di antocianine e alla loro quantità. Lo scopo in questo senso è stato cercare di individuare delle tecniche estrattive che permettano, a seconda del tipo di vegetale, di ottenere un quantitativo di antocianine tale da poter sostenere la corrente all'interno della cella. Particolare attenzione è stata rivolta alle variabili quali pH e temperatura, in quanto possono modificare la struttura molecolare degli antociani e dei pigmenti naturali in genere, con l'obiettivo di ottenere un colorante il più possibile stabile e competitivo in termini di efficienze dei dispositivi.

Uno degli scopi preposti è stato quello di creare un *mix-dye*, un colorante costituito da un miscuglio di estratti che riesca ad assorbire un intervallo di lunghezze d'onde più ampio, tentando di ottenere delle efficienze maggiori rispetto al *dye* singolo. Parte della ricerca è stata rivolta anche allo studio e realizzazione di varie soluzioni elettrolitiche, con lo scopo di ottenere un elettrolita che riduca al minimo i problemi di ricombinazione elettronica e che non modifichi la delicata struttura del colorante. La caratterizzazione elettrica delle celle costruite permette di ottenere informazioni relative alla cinetica elettronica e ai 4 parametri chiave della performance di una cella quali Corrente di corto circuito (I_{sc}), Tensione di circuito aperto (V_{oc}), Fattore di riempimento (FF) ed efficienza (η) con lo scopo di individuare i vari problemi di rendimento. Attraverso la caratterizzazione elettrica dei dispositivi si cerca di individuare il miglior sistema, in termini di materiali e metodi, per la costruzione delle celle, nonché ricavare alcune interessanti informazioni relative alle caratteristiche dei dispositivi realizzati quali la stabilità delle celle DSSC e i meccanismi di trasferimento elettronico che avvengono all'interno di tali dispositivi.

Bibliografia

[1] *"I Cambiamenti Climatici: distinguiamo le tesi scientifiche dalle opinioni"*, C. Della Volpe, A. Zecca, L. Chiari, S. Caserini, **2009**, La chimica e l'industria, Vol.91, n°10, pp. 96-103.

[2] *"The Scientific Consensus on Climate Change"*, N. Oreskes, **2004**, Vol. 306, n°5702, pp. 1686-1690.

[3] LIBRO *"Climate Change 1992, The supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment"*, Intergovernmental Panel On Climate Change, **1992**; Ed. J. T. Houghton, B. A. Callander, S.K. Varney.

[4] *"Climate Change 2001: The Scientific Basis"*, JT Houghton, Y Ding, DJ Griggs, M Noguer, PJ van der Winden, X Dai. Cambridge: Cambridge University Press, **2001**, pp. 881.

[5] *"Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth"*, C. J. Vörösmarty, P. Green, J. Salisbury, R. B. Lammers, Science, **2000**, Vol. 289, n°5477, pp. 284-288.

[6] *"Modern Global Climate Change"*, T. R. Karl, K. E. Trenberth, **2003**, Science, Vol. 302, n° 5651, pp. 1719-1723.

[7] *"Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization"*, N. S. Lewis, D. G. Nocera, **2006**, PNAS, Vol. 103, n° 43, pp. 15729-15735.

[8] *"A Realizable Renewable Energy Future"*, J. A. Turner, Science, **1999**, Vol. 285, n° 5428, pp. 687-689.

[9] *"Measures of Cumulative Exposure from a Standardized Sun Exposure History Questionnaire: A Comparison with Histologic Assessment of Solar Skin Damage"*, M. R. Karagas, M. S. Zens, H. H. Nelson, K. Mabuchi, A. E. Perry, T. A. Stukel, L. A. Mott, A. S. Andrew, K. M. Applebaum, M. Linet, **2007**, Am J Epidemiol, Vol. 165, n° 6, pp. 719-726.

[10] *"Implications for global warming of intercycle solar irradiance variations"*, M. E. Schlesinger, N. Ramankutty, **1992**, Nature, Vol. 360, pp. 330-333.

[11] *"Solar cell efficiency tables"*, Martin A. Green, E. D. Dunlop, W. Warta, Y. Hishikawa, K. Emery, **2015**, Vol. 23, n° 1, pp. 1-9.

[12] *"Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources"*, B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C. M. Lieber, **2007**, Nature, Vol. 449, pp. 885-889.

[13] *"The History of Solar"*,
https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf

[14] LIBRO *"Solar cells: operating principles, technology, and system*

applications”, M. A. Green, **1982**, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ .

[15] LIBRO ”Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes” S.R.Morrison, **1980**, Plenum Press, NY.

[16] “*Plasmonics for improved photovoltaic devices*”, H. A. Atwater , A. Polman, **2010**, Nature Materials, Vol. 9, pp. 205-213.

[17] LIBRO “Photovoltaic Materilas”, Richard H, Bube Stanford University, USA, **1998**, Ed. Imperial College Press 203 Electrical Engineering Building Imperial College London.

[18] “*Dye-sensitized solar cells*”, M. Grätzel, **2003**, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 4, n° 2, pp. 145-153.

[19] “*Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*”, M. Grätzel , **2004**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 164, n° 1-3, pp. 3-14.

CAPITOLO 2. LA TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA

2.1 Introduzione

L'energia proveniente dal Sole sottoforma di radiazione solare, corrisponde all'energia elettromagnetica emessa dai processi di fusione nucleare dell'idrogeno contenuto all'interno del Sole. La potenza della radiazione, che incide perpendicolarmente su una superficie posta al di fuori dell'atmosfera terrestre, definita *costante solare*, dipende dalla distanza della terra dal sole e dall'attività solare (macchie solari) e ha un valore medio che oscilla tra i 1376 e i 1371 W/m^2 ^[1,2,3].

La quantità di energia solare che giunge invece sulla terra varia in funzione della latitudine del sito per effetto della differente inclinazione con cui giungono al suolo i raggi solari, a maggiore inclinazione corrisponde una maggiore porzione di atmosfera attraversata e quindi una minore intensità solare al suolo. La quantità di energia solare (kW/m^2) che giunge sulla terra varia anche in funzione delle condizioni atmosferiche ^[3,4,5,6].

L'energia solare è concentrata nell'intervallo di lunghezza d'onda 0.2-2.5 μm ^[4]. L'occhio umano percepisce solo le radiazioni con lunghezza d'onda compresa mediamente tra 0.38 e 0.76 μm ; le onde di lunghezza inferiore a 0.38 μm sono denominate ultraviolette, quelle di lunghezza superiore a 0.76 μm sono dette infrarosse (Figura 1).

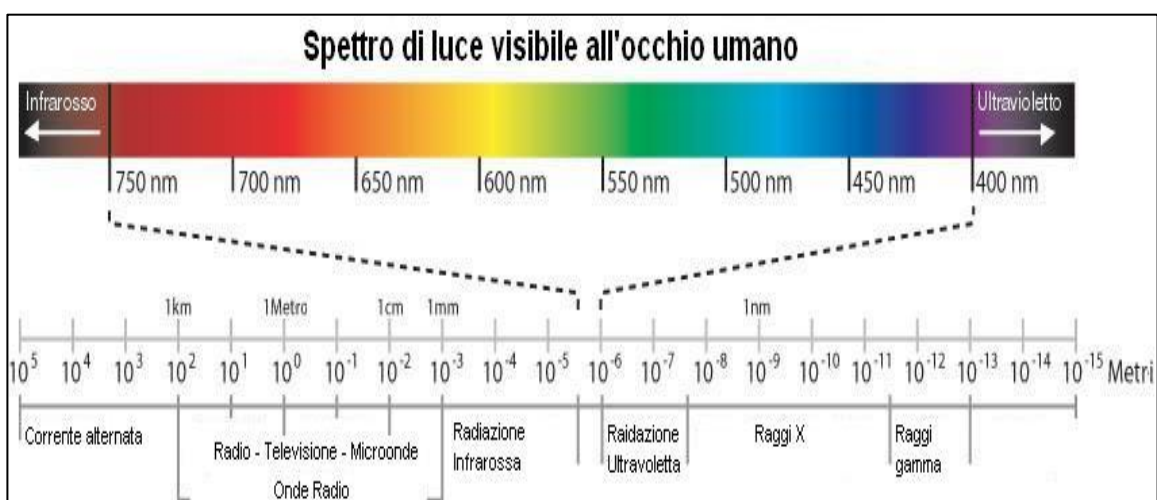


Figura 1. Spettro di luce visibile all'occhio umano

<http://photema.altervista.org/joomla/it/articoli-e-recensioni/36-articoli-e-recensioni-4/34-luce-e-temperatura-di-colore>

Utilizzare la nostra Stella come fonte energetica ha dei pro e dei contro: è una fonte gratuita, pulita, abbondante e sfruttabile ovunque, non inquina, non produce residui ed è eterna, almeno da un punto di vista antropocentrico. Tuttavia essa impatta la superficie terrestre in modo discontinuo e disomogeneo, si pensi all'alternanza notte/dì e all'irraggiamento che varia con la latitudine [7].

La ricerca in questo campo è in costante evoluzione e ciò lascia prevedere ampi margini di sviluppo; anche l'industria è cresciuta rapidamente a livello mondiale: nel 2001, la produzione di energia generata da celle solari ha superato i 300MW e nel 2003 è passata a 740MW [7,8].

Naturalmente la possibilità di migliorare l'efficienza dei dispositivi, contenendo comunque i costi di produzione, rappresenta senza dubbio uno dei fattori determinanti per una rapida crescita della produzione di energia fotovoltaica.

Quest'ultima è divisa in due grandi rami:

- *Fotovoltaico inorganico*, al quale appartengono impianti utilizzando materiali di natura inorganica, quali principalmente silicio, tellururo di cadmio, arseniuro di gallio [9];
- *Fotovoltaico organico*, una categoria molto ampia in cui rientrano celle fotovoltaiche formate da materiali naturali oggetto di questo lavoro di Tesi, sia di origine polimerica sia utilizzando pigmenti naturali contenuti in frutti quali mirtilli, ribes, arance [44,45,46].

Il cuore del funzionamento di tale trasformazione, da energia solare a energia elettrica, sta nel meccanismo dell'effetto fotovoltaico.

2.2 La storia del fotovoltaico

L'effetto fotovoltaico costituisce una delle prove indirette della natura corpuscolare delle onde elettromagnetiche. La teoria fisica che spiega l'effetto fotovoltaico fu pubblicata nel 1905, assieme ad un ampio saggio sull'effetto fotoelettrico, da A. Einstein che ricevette per questo il premio Nobel [10].

La nascita della tecnologia fotovoltaica è attribuita a Edmond Becquerel (Figura 2) che scoprì, nel 1839, il così detto *effetto fotovoltaico* [11,12,13]; durante un esperimento con celle elettrolitiche egli osservò il formarsi di una differenza di potenziale tra due

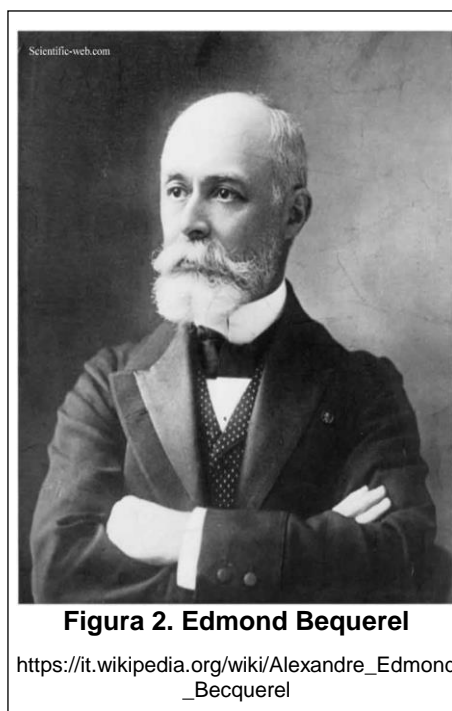


Figura 2. Edmond Becquerel

https://it.wikipedia.org/wiki/Alexandre_Edmund_Becquerel

elettrodi identici di platino, uno illuminato e l'altro al buio. Tale differenza di potenziale dipendeva dall'intensità e dal colore della luce. Da allora la storia dell'evoluzione del fotovoltaico è gremita di nomi ed eventi: nel 1876 Adams e Day scoprirono che un materiale solido se esposto alla luce poteva produrre elettricità, questo materiale era il selenio, i due scienziati avevano scoperto che una giunzione fatta di selenio e di un suo ossido produceva corrente elettrica [11,12]. Fino agli anni '20 però questa incredibile scoperta non fu accettata dagli altri scienziati a causa della mancanza di una spiegazione scientifica empirica; in questi anni si ebbe la svolta che portò all'attenzione mondiale il potenziale di questa fonte energetica, Gerald Pearson nel 1953 [13], studiando il silicio e le sue applicazioni elettroniche, ottenne la prima cella solare basata su questo elemento, molto più efficiente delle precedenti celle al selenio [13,14, 15].

Nello stesso anno Chapin e Fuller perfezionarono la scoperta arrivando a un rendimento del 6%, circa cinque volte maggiore rispetto a quello ottenuto con il selenio [14,16]. Già dagli anni '60 si iniziarono a ricercare nuovi materiali e nuove tecnologie per diminuire il costo delle celle fotovoltaiche, in questi anni vennero introdotte le celle all'arseniuro di gallio, le quali furono impiegate nelle missioni spaziali poiché garantivano un'autonomia impensabile per navicelle alimentate a batteria [17].

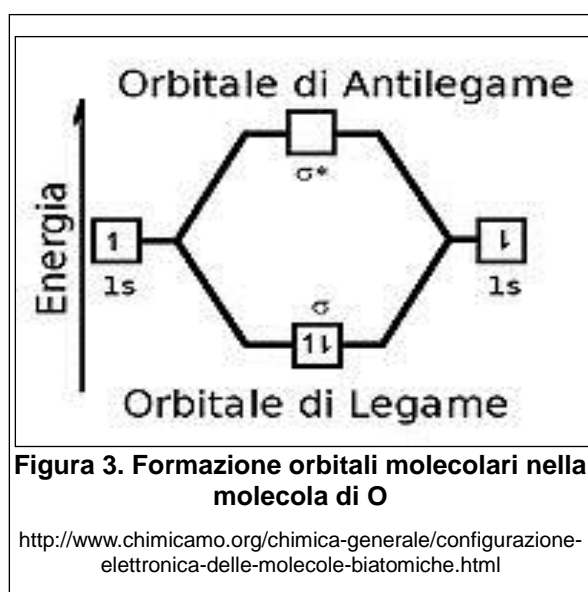
La nascita delle tecnologie fotovoltaiche basate sul silicio ha avuto inizio da una ricerca per l'industria elettronica; nei successivi anni la ricerca in campo fotovoltaico ha avuto un ruolo chiave nella scoperta di nuovi materiali semiconduttori [18].

Ancora oggi, le celle stanno subendo un'evoluzione nei materiali e nelle metodologie impiegate per la loro realizzazione, ricercatori di tutto il mondo stanno concentrando la loro attenzione soprattutto sulle tecnologie riguardanti i semiconduttori organici [14,16].

2.3 L'effetto fotovoltaico

L'effetto fotovoltaico è imputato alle peculiari caratteristiche dei materiali semiconduttori. Un materiale semiconduttore è, al contrario dei conduttori metallici, una sostanza la cui conduttività aumenta con l'innalzarsi della temperatura [11]. Convenzionalmente si usa classificare i semiconduttori a conduttività bassissima come *isolanti*, termine utilizzato solo per convenienza e non perché abbia un significato fondamentale [19]. La differenza di tali materiali è data dalla loro natura atomica, gli atomi di un solido sono uniti tra loro dalla sovrapposizione degli orbitali atomici, questo permette la formazione dei legami: ogni atomo presente nel solido può formare con un orbitale atomico e un orbitale molecolare.

Tali orbitali hanno diverse energie, quelli con energia più bassa sono leganti,



mentre quelli con energia più alta si definiscono antileganti. Vediamo nella Figura 3 la formazione di orbitali molecolari nella molecola di ossigeno [19, 21]. Come dimostrato dalla teoria degli orbitali molecolari, essi costituiscono una banda, se essa è formata dalla sovrapposizione degli orbitali *s*, si chiama banda *s*, se gli atomi presentano anche orbitali *p*, lo

stesso procedimento conduce alla banda p [21, 22, 23].

Gli orbitali atomici p presentano un'energia superiore a quella degli orbitali atomici s , e quindi la banda p si colloca in un livello energetico superiore a quello della banda s . Sia tra bande s e p che tra bande di orbitali leganti e antileganti si possono determinare intervalli di banda chiamati anche *band gaps*. La banda costituita da orbitali leganti è detta banda di valenza, mentre quella costituita da orbitali antileganti è detta banda di conduzione [22]. Il livello di maggiore energia che viene occupato dagli elettroni nella banda di conduzione a temperatura 0 K viene identificato come *livello di Fermi* e l'energia corrispondente a tale livello è detta *energia di Fermi*; se è presente l'intervallo di banda oltre questo livello energetico allora gli elettroni non potranno spontaneamente stare nella banda di conduzione e questa condizione è tipica degli elementi non metallici. I metalli, invece, presentano le due bande adiacenti (Figura 4) se la temperatura è allo zero assoluto ed è sufficiente un lieve aumento di T per farle sovrapporre [22, 23].

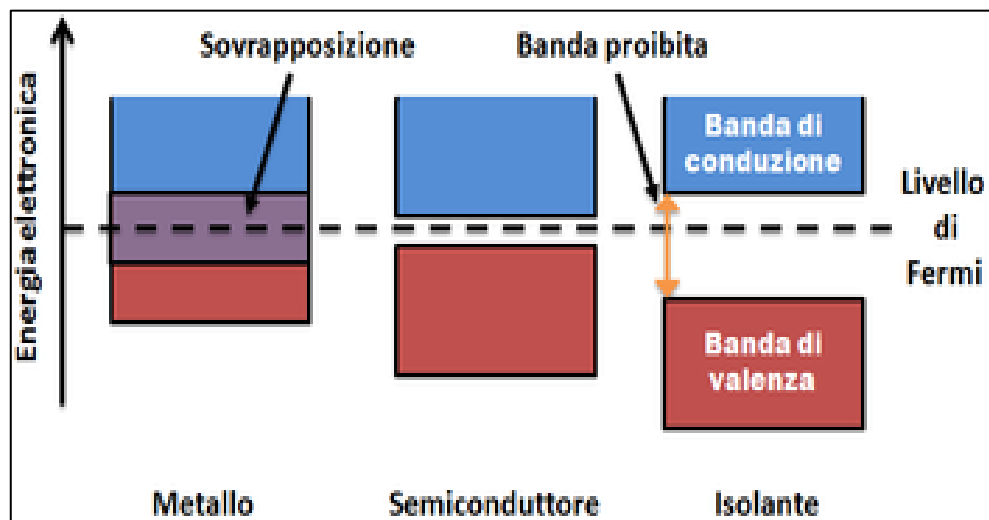


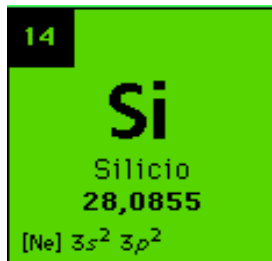
Figura 4. Bande di valenza e di conduzione di vari materiali

https://it.wikipedia.org/wiki/Banda_di_conduzione

Nei semiconduttori gli elettroni necessitano di una stimolazione energetica superiore alla semplice variazione termica per effettuare il salto dell'intervallo di banda, come accade ad esempio con la radiazione elettromagnetica capace di stimolare gli elettroni di un semiconduttore come il selenio o il silicio [23].

L'effetto fotovoltaico nei materiali semiconduttori si realizza quando un elettrone presente nella banda di valenza passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico incidente sul

materiale; per ogni elettrone che passa dalla banda di valenza a quella di conduzione, si forma una lacuna (mancanza di elettrone) venendosi così a creare delle coppie elettrone-lacuna, in altre parole, portatori di carica positiva e negativa, all'interno del semiconduttore che se opportunamente incanalate portano alla conduzione elettrica [23].



Il silicio, materiale utilizzato nella produzione delle celle fotovoltaiche, presenta 14 elettroni, di cui 4 di valenza, in grado quindi di legarsi al massimo in coppia con altri 4 elettroni di valenza di altri atomi [24]. In un cristallo di silicio chimicamente puro, ogni atomo è congiunto tramite legami covalenti con altri 4 atomi di silicio, in questo modo non abbiamo elettroni liberi all'interno del cristallo e tale figura risulta essere stabile (Figura 5).

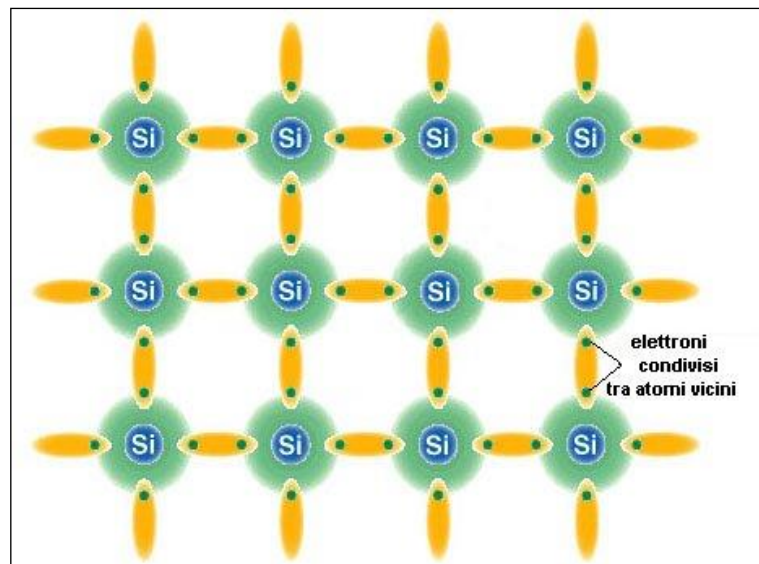


Figura 5. Struttura del cristallo di silicio chimicamente puro
<http://www.vivoscuola.it/us/rsigpp3202/solare/fisicaFV.htm>

Il legame elettrostatico presente tra ogni elettrone e i due atomi che esso unisce è un legame covalente, di tipo sigma, perciò forte e può essere rotto utilizzando una quantità di energia uguale o superiore a quella del *band-gap* (1,08 eV) [24]. Quando ciò avviene abbiamo il superamento della banda proibita e il passaggio dell'elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, dove si trova libero di spostarsi e quindi di contribuire al flusso di elettricità [24]. Per riuscire a sfruttare l'elettricità è necessario produrre un flusso di elettroni e di lacune, quindi una corrente che si creerà grazie alla formazione di un campo elettrico interno alla cella.

Il campo si realizza tramite un trattamento che prende il nome di *drogaggio*, (Figura 6) andando cioè a creare due strati separati all'interno del semiconduttore in cui vi sia da una parte un eccesso di atomi carichi positivamente e dall'altra un eccesso di atomi carichi negativamente [25].

Solitamente si utilizza il boro, appartenente al terzo gruppo per ottenere una struttura di tipo *p* con un eccesso di lacune, e il fosforo, rientrante nel quinto gruppo, con cui si ha una struttura di tipo *n*, con un eccesso di elettroni. La zona di separazione tra i due strati prende il nome di giunzione *p-n* [25].

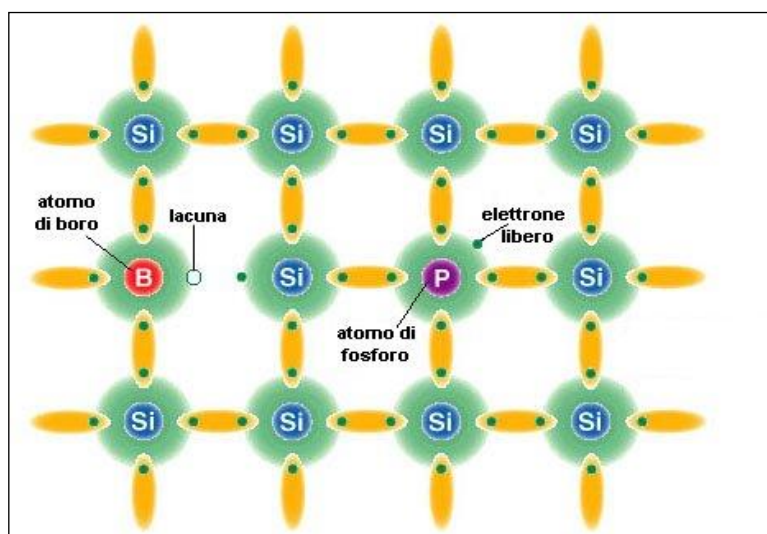


Figura 6. Drogaggio del silicio tramite boro e fosforo

<http://www.vivoscuola.it/us/rsigpp3202/solare/fisicaFV.htm>

Nello strato drogato con fosforo è presente un elettrone, vale a dire una carica negativa legata debolmente a ogni atomo di fosforo, mentre nello strato in cui abbiamo il boro è presente una lacuna, quindi una carica positiva per ogni atomo di boro. Il materiale drogato risulta essere comunque neutro perché il drogaggio non viene realizzato con ioni ma con atomi neutri.

Mettendo a contatto i due strati così ottenuti si viene a creare un flusso di elettroni dalla zona *n* a quella *p* e di lacune migranti nel verso opposto, fino al raggiungimento dell'equilibrio elettrostatico (il campo elettrico risulta nullo). Questa dinamica determina un eccesso di carica positiva nella zona *n*, un eccesso di carica negativa nella zona *p* e una regione intermedia detta regione di svuotamento, spesso pochi micron, che ospiterà il campo elettrico all'interno del dispositivo (Figura 7). Qualora lo strato *n* sia irradiato con fotoni, si creeranno delle coppie elettrone-lacuna in entrambe le zone, *p* e *n*. Il campo

elettrico, chiamato anche di *built-in*, permette di dividere gli elettroni in eccesso dalle lacune e di spingerli in direzioni opposte. Gli elettroni, una volta oltrepassata la zona di svuotamento, non possono più tornare indietro perché il campo impedisce loro di invertire il senso di marcia. Connettendo la giunzione a un conduttore esterno si otterrà un circuito chiuso nel quale il flusso di elettroni partirà dallo strato *n*, a potenziale maggiore, verso lo strato *p*, a potenziale minore, fintanto che la cella sarà esposta a luce [26].

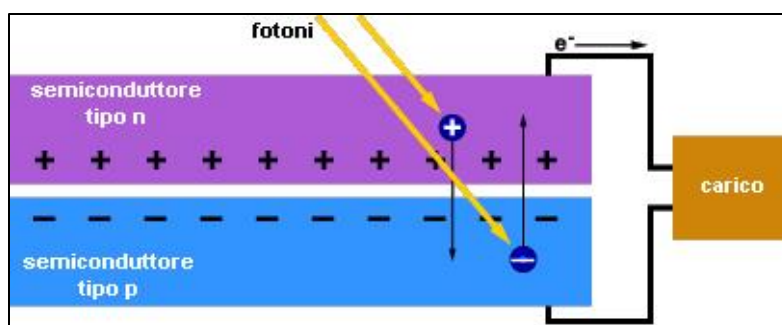


Figura 7. Eccesso di carica positiva nella zona *n* ed eccesso di carica negativa nella zona *p*, creazione di corrente elettrica

<http://www.vivoscuola.it/us/rsigpp3202/solare/fisicaFV.htm>

Quando si forma una giunzione tra due strati drogati di silicio si modificano bande e livelli di energia, le cariche minoritarie si diffondono oltre la giunzione come un gas a causa della differenza di concentrazione; attorno alla giunzione si crea così un doppio strato di cariche fisse di segno opposto, al quale viene associato un campo elettrico che favorisce il flusso di cariche minoritarie verso la zona in cui sono maggioritarie [26, 27].

Le giunzioni possono essere di vario tipo [28]:

- 1- *Omogiunzione p-n*: si ha quando un semiconduttore viene drogato con atomi accettori e viene posto a contatto con un altro semiconduttore (uguale) drogato con atomi donatori.
- 2- *Eterogiunzione p-n*: si parla di eterogiunzione quando si hanno a contatto due semiconduttori differenti.
- 3- *Barriera Schottky*: si ha quando la giunzione è formata da un semiconduttore accostato a un metallo.
- 4- *P-I-N/N-I-P*: si ha quando le due regioni drogate *p* ed *n* non sono direttamente in contatto, ma hanno nel mezzo uno strato intrinseco.

2.4 Il fotovoltaico inorganico

Il fotovoltaico inorganico, come descritto al paragrafo 2.2, comprende tutti gli impianti che utilizzano materiali semiconduttori inorganici sfruttandone le caratteristiche fotochimiche: ad esso appartiene sia la prima che la seconda generazione di celle fotovoltaiche.

Il settore dell'energia fotovoltaica, come già detto in precedenza, è controllato dal silicio, le ragioni di questo dominio sono dovute, in primo luogo, alla sua abbondanza sulla crosta terrestre e alla sua non tossicità, fattore che lo rende facilmente maneggiabile; inoltre il successo di questo materiale è dovuto anche al suo ampio impiego nell'industria elettronica.

A seconda della struttura molecolare del silicio, la prima generazione fotovoltaica comprende celle al silicio mono e policristallino (Figura 8 e 9).

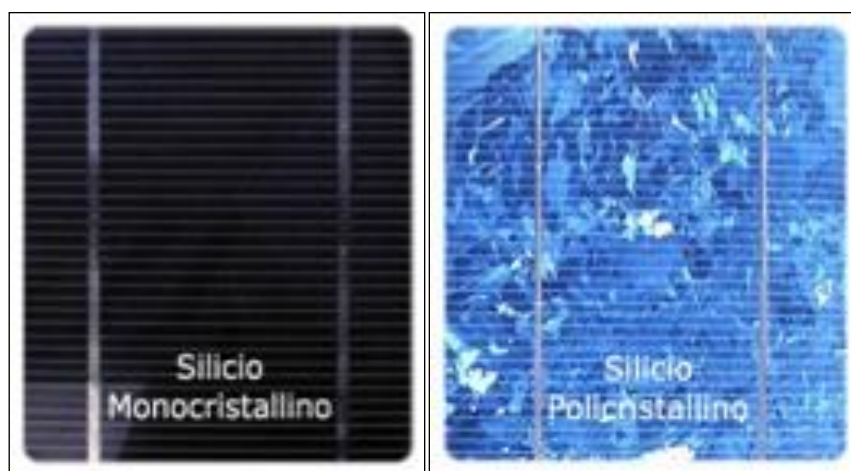


Figura 8. Si monocristallino **Figura 9. Si policristallino**

http://www.alwayson-srl.it/il_fotovoltaico/celle_solari.php

Il silicio monocristallino presenta una struttura cristallina omogenea, il materiale è opportunamente drogato in modo da realizzare una giunzione $p-n$, il modulo è costituito da un singolo cristallo di silicio il che garantisce una massima conducibilità dovuta al perfetto allineamento degli atomi di silicio allo stato puro. Il silicio policristallino non è strutturalmente omogeneo ma organizzato in grani localmente ordinati; si ottiene riciclando componenti elettronici scartati, ossia il cosiddetto "scraps di silicio" il quale viene rifuso per ottenere una composizione cristallina compatta che si sviluppa in verticale [29].

Si ottiene così un "pane" di circa 150-200 Kg che viene tagliato verticalmente in lingotti di forma parallelepipedica, con un altro taglio, questa volta orizzontale, si

ricavano delle fette di spessore simile ai wafer del monocristallino [29,30].

Un wafer di silicio mono o policristallino, utilizzato per l'industria fotovoltaica, è per il 90% prodotto dagli scarti dell'industria elettronica. La forte dipendenza dall'industria elettronica e il recente notevole incremento nella produzione dei moduli fotovoltaici, dovuto all'introduzione del meccanismo incentivante del conto energia, hanno determinato, da qualche anno, delle difficoltà nell'approvvigionamento di silicio.

In laboratorio con le celle a Si monocristallino si è raggiunta un'efficienza pari al 33% circa, tale valore scende per quelle attualmente in commercio al 15-17%, mentre il policristallino passa dal 20-22% in laboratorio al 12-14% dei moduli in commercio; la differenza tra il mono e il policristallino è dovuta all'esistenza di impurità ma è compensata da minori costi di produzione.

Questo tipo di tecnologia richiede alti costi a causa dell'elevata quantità di energia richiesta dal tipo di lavorazione necessaria per produrre i cristalli per le celle.

Il silicio monocristallino (Figura 10) è stato il primo materiale utilizzato per realizzare le celle solari commerciali, strutturate in questo modo:

- superficie esterna in vetro;
- strato antiriflesso;
- griglia di contatto superiore;
- struttura di tipo n;
- struttura di tipo p;
- contatto posteriore.

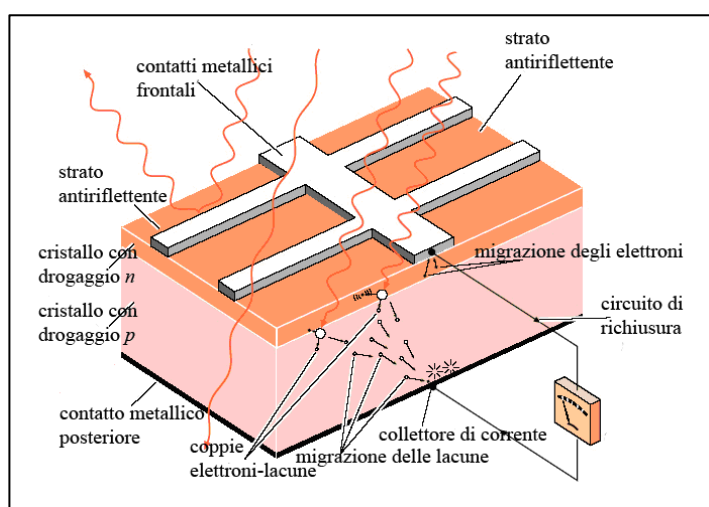


Figura 10. Struttura cella in silicio monocristallino

http://www.cifgroup.it/tecnologia_fotovoltaica_cella_fotovoltaica.php

Per costruire il wafer di silicio si utilizza il metodo *Czochralski*, basato sulla cristallizzazione di un "seme" di materiale molto puro immerso in silicio fuso, estratto e raffreddato lentamente per poter ottenere un lingotto che sarà successivamente tagliato in wafer sottili. L'accrescimento di un lingotto di silicio prende avvio dalla fusione di frammenti di silicio in un crogiolo in grafite rivestito da uno strato di quarzo di grande purezza a temperatura di fusione di 1414°C. A un certo punto un piccolo cristallo di silicio viene usato come seme avvicinandolo al materiale in fusione. Imprimendo al seme una lenta trazione verso l'esterno e facendo contemporaneamente ruotare il crogiuolo, parte della materia fusa inizia a solidificarsi intorno alla matrice, accrescendo progressivamente le sue dimensioni originarie.

Proprio per far sì che la solidificazione avvenga nel punto di contatto del seme con il materiale in fusione, la temperatura della materia fusa viene mantenuta il più possibile costante. Ciò permette agli atomi di silicio di disporsi esattamente in base alla stessa struttura del reticolo cristallino del seme.

Lo spessore della fetta di silicio è dell'ordine di 250 µm, per evitare le rotture del cristallo.

Il silicio policristallino utilizza un metodo di fabbricazione diverso da quello *Czochralski*, in questo caso il wafer di silicio si ottiene dalla fusione e successiva ricristallizzazione del silicio di scarto, tale tecnica permette di ottenere un blocco che poi sarà tagliato in cilindri dai quali si ottengono le fette.

La seconda generazione fotovoltaica comprende invece le tecniche a film sottile, chiamate così a causa del basso spessore e alta flessibilità dei pannelli; i materiali che vengono utilizzati sono di varia natura [31]:

- silicio amorfo;
- solfuro di cadmio (Cu₂S-CdS);
- arseniuro di gallio (GaAs);
- germanio (Ge);
- diseleniuro di indio rame (CuInSe₂);
- diseleniuro di indio rame gallio (Cu₂S-CuInSe₂);
- tellururo di cadmio (CdTe);
- silicio amorfo/silicio microcristallino (cella a giunzione ibrida).

Le celle a base di tellururo di cadmio sono facilmente riproducibili e si adattano bene a una produzione industriale a basso costo, grazie alla facilità di deposizione del materiale [31].

L'arseniuro di gallio è caratterizzato da un'alta mobilità dei portatori liberi di carica (elettroni e lacune) e da una banda di energia proibita diretta, esso, tra i materiali semiconduttori, è quello che assorbe meglio la radiazione solare raggiungendo efficienze del 35% (in laboratorio) e garantendo inoltre elevata resistenza e durata; l'utilizzo maggiore di questo materiale è incentrato per applicazioni spaziali dato l'elevato costo che ne rende difficile la commercializzazione [31].

Nella Tabella 1 sono indicati i valori del coefficiente d'assorbimento della radiazione solare di alcuni semiconduttori in corrispondenza della lunghezza d'onda di 0.6 μ (nella zona del visibile dello spettro).

Materiale	Ge	CuInSe ₂	CdTe	Si amorfo	Si cristallino
$\alpha(\text{cm}^{-1})(\lambda=0,6\mu)$	$2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$

Tabella 1. Coefficiente di assorbimento (α) della luce per alcuni semiconduttori alla lunghezza d'onda di 0.6 μ

Il coefficiente di assorbimento della luce del silicio cristallino è circa due ordini di grandezza più basso di quello del germanio, del diseleniuro di rame-indio e del tellururo di cadmio, mentre il silicio amorfo si trova in posizione intermedia [31].

Ciò comporta che, per assorbire completamente la luce, occorre uno spessore di almeno 50 μ di silicio, mentre è sufficiente meno di 1 μ per gli altri materiali. Anche il silicio amorfo presenta una situazione vantaggiosa con uno spessore di circa 3–4 μ .

In linea teorica, pertanto, non ci sarebbe bisogno di passare ai materiali composti perché si potrebbe ottenere un notevole abbassamento del costo delle celle al silicio riducendone lo spessore a 50 μ .

Purtroppo ciò è impedito nella pratica dalla fragilità del materiale, che non è maneggiabile nelle linee industriali al di sotto dei 250–300 μ .

È comunque possibile individuare una struttura generale (Figura 11) tipica di queste celle a film sottile indipendentemente dal tipo di materiale utilizzato:

- contatto trasparente frontale (TCO = trasparent conductive oxide);
- buffer trasparente per realizzare la giunzione;
- materiale assorbente;
- conduttore posteriore;
- vetro (oppure plastica o metallo) di sostegno.

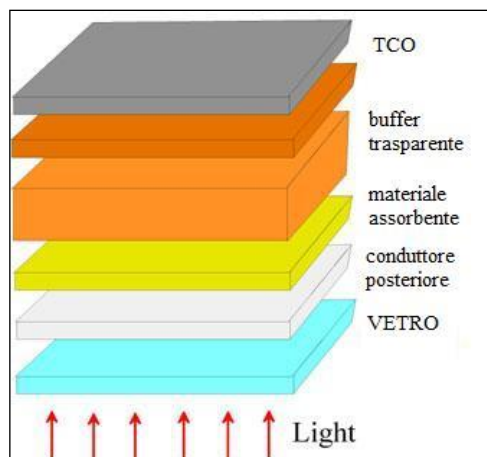


Figura 11. Struttura celle a film sottile

<http://www.energoclub.org/page/fotovoltaico-di-seconda-generazione>

La tecnica di formazione di queste celle consiste nell'alternare la deposizione dei vari strati con una serie di asportazioni di sottilissime strisce, mediante laser, consentendo la realizzazione delle singole celle e la connessione in serie tra le celle, cioè tra il polo positivo di una cella e il polo negativo della successiva, questo processo prende il nome di integrazione monolitica delle celle [32].

Vi sono invece numerosi metodi per realizzare film sottili, essi si suddividono principalmente in tre macro classi: metodi in fase gassosa, liquida o solida. Ogni metodo fa ottenere risultati differenti sia a seconda delle condizioni di temperatura, pressione e materiale di partenza, ma anche e principalmente, in funzione del metodo di organizzazione [32,33].

Nella tecnologia del film sottile per sfruttamento della luce solare i singoli semiconduttori sono semplicemente evaporati e depositati in strati sopra un supporto di vetro o di metallo, ma anche su supporti flessibili che possono essere opportunamente piegati secondo le esigenze applicative [33].

Tra i vari sotto metodi di produzione, un particolare accenno è doveroso

effettuarlo in riferimento alla tecnologia denominata con il termine di *sputtering* (rientrante nella macro classe dei metodi in fase gassosa). Lo *sputtering* (Figura 12) è un sistema ecologico in cui un bombardamento di ioni estrae atomi da vari materiali depositandoli sul substrato scelto. Questo processo avviene sotto vuoto e richiede un tempo minore rispetto alla semplice evaporazione [34].

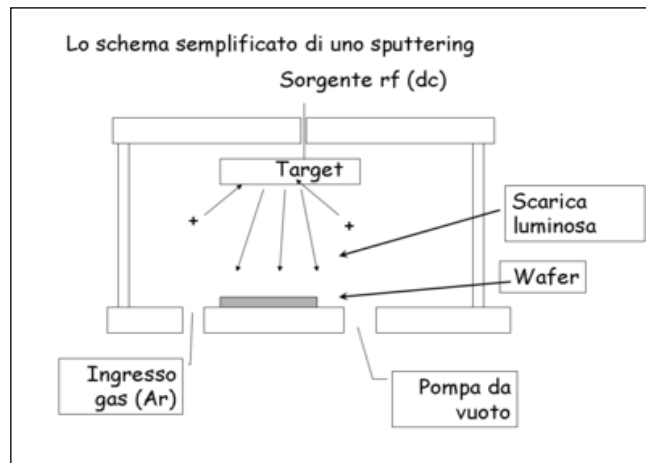


Figura 12. Schema semplificato di un sistema di *sputtering*
https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition

Lo *sputtering* è la tecnologia più pulita di ogni altra tecnica di rivestimento e fornisce una differenziata combinazione di vantaggi basata prima di tutto su un metodo di deposizione economicamente efficiente che genera un sottile e uniforme rivestimento, ed in secondo luogo su un processo a bassa temperatura. Altri vantaggi evidenziano un forte legame tra il film semiconduttore e il substrato perché entrambi sono saldati a livello molecolare, una versatilità operativa perché è un trasferimento a freddo, che può essere usato per depositare materiali su ogni tipo di substrato, come i metalli, la ceramica, il vetro e i materiali plastici, e infine il processo ha la possibilità di automatizzare il controllo di deposizione [34,35]. La deposizione per *sputtering* consente di avere film di ottima qualità, composti da ogni tipo di materiale e con particolari accorgimenti consente la creazione di ricoprimenti con proprietà differenti dal materiale di partenza in fase massiva.

La tecnologia a film sottile presenta, infatti, vari vantaggi, oltre ai già citati ridotti spessori dello strato assorbente che permettono un risparmio sul costo della materia prima, ci sono ridotte fasi di lavorazione con una conseguente riduzione dei costi. Inoltre, il grado di automazione, rispetto al wafer di silicio, è maggiore

e gli strati della cella possono essere depositati su materiali poveri quali vetro, metalli e plastica. Lo svantaggio principale è che tali celle occupano un maggiore spazio rispetto a quelle degli impianti di prima generazione a causa della minor efficienza delle relative celle. Un ulteriore problema da risolvere è quello legato all'inquinamento dei materiali utilizzati, che ad eccezione del silicio amorfo, presentano caratteristiche di tossicità [35].

Le celle al silicio amorfo sono quelle più diffuse tra le tecnologie a film sottile (Figura 13).

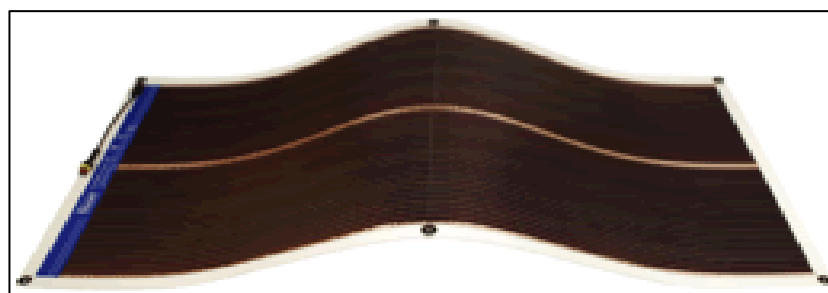


Figura 13. Modulo in silicio amorfo

http://www.ecofield.biz/moduli_fotovoltaici_silicio_amorfo.php

Il silicio viene spruzzato sotto forma di gas su di una superficie di supporto, tale metodologia presenta maggiore convenienza rispetto a quelle utilizzate per la costruzione delle celle di prima generazione perché si ha un assorbimento della luce più efficace e una minor quantità di materiali, abbassando quindi il costo di produzione. Inoltre tali celle possiedono un'ampia versatilità e flessibilità di impiego, i moduli sono disponibili sia nella tradizionale struttura rigida sia in strutture flessibili per impianti ad alta integrazione architettonica. L'unico svantaggio che ancora oggi si riscontra è la bassa efficienza, compresa tra il 6 e il 10%, dovuta alla struttura cristallina instabile del silicio amorfo.

Le ricerche sui film sottili di silicio sono molteplici, come quella svolta presso i laboratori del Centro Ricerche dell'ENEA di Portici [36]; in tale ambito la struttura di dispositivo che appare essere più promettente, è quella della giunzione tandem cosiddetta *micromorfa* composta da una cella top in silicio amorfo e una cella bottom in silicio microcristallino (Figura 14).

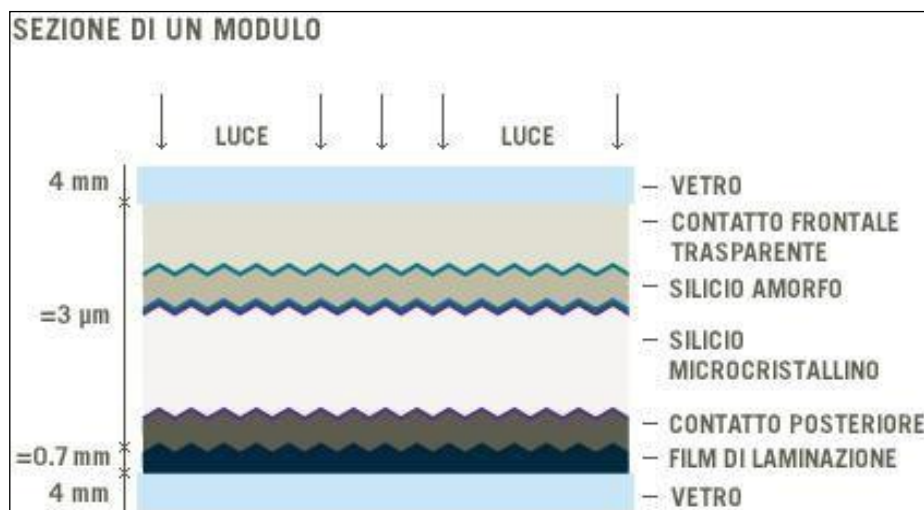


Figura 14. Cella fotovoltaica in silicio micromorfo

<http://www.qualenergia.it/articoli/20120928-celle-fotovoltaiche-nuovo-record-di-efficienza-in-Svizzera>

Tale struttura consente, infatti, di realizzare dispositivi che sfruttano meglio lo spettro solare e che consentono di ottenere efficienze stabili più elevate, conservando i vantaggi economici e tecnologici del semplice silicio amorfo.

I film di silicio sono depositati attraverso la tecnica Very High Frequency PECVD, che permette di ottenere elevate velocità di deposizione con conseguente riduzione dei tempi di lavorazione e quindi dei costi associati. Sono state ottenute celle con un'efficienza iniziale dell'11.3%, stabilizzate a valori superiori al 10% [36].

“Un problema non da poco, secondo il Ministero dell'Ambiente tedesco, è che nel 2020 si saranno accumulate in Europa 35.000 tonnellate di prodotti fotovoltaici, quindi è molto importante affrontare per tempo la fase di fine vita, non solo per essere doppiamente verdi, ma anche per ottenere vantaggi economici grazie al recupero di materiali importanti” [37].

2.5 Principio di funzionamento di una cella fotovoltaica e misura della sue prestazioni

La cella fotovoltaica è di fatto un generatore di corrente il quale, tramite l'effetto fotovoltaico, trasduce in elettricità l'energia solare incidente. Essa è l'elemento base nella costruzione del pannello fotovoltaico. A tutti gli effetti una cella solare può essere sostituita da una batteria all'interno di un circuito semplice, poiché se illuminata eroga la stessa f.e.m. (forza elettromotrice) della batteria stessa. Il potenziale sviluppato quando i terminali sono isolati, ovvero si chiudono su un carico infinito, è detta V_{oc} (open circuit voltage), cioè potenziale a circuito aperto, mentre la corrente uscente dalla cella quando i terminali sono chiusi su un carico nullo, cioè quando i morsetti sono collegati al circuito, è detta I_{sc} (short circuit current), la cosiddetta corrente di cortocircuito. Per qualunque altro carico di resistenza R_L connesso ai terminali della cella, la tensione V varia tra 0 e V_{oc} generando una corrente I legata alla relazione (eq. 2.1) [38]:

$$(2.1) \quad V = IR_L$$

La corrente generata da una cella solare sotto illuminazione è proporzionale all'area illuminata.

J_{sc} , la densità di corrente, generata in queste condizioni operative è correlata alla radiazione incidente attraverso l'efficienza quantica della cella, $QE(E)$ (quantum efficiency). L' $QE(E)$ è la probabilità che ha un fotone di energia $E = hv$ di indurre una transizione elettronica nel circuito esterno (eq. 2.2).

$$(2.2) \quad J_{sc} = q \int bs(E) \cdot QE(E) \cdot dE$$

Dove :

- $bs(E)$ = densità spettrale del flusso di fotoni incidenti, ovvero il numero di fotoni con energia compresa tra E ed $E+dE$ incidente su una porzione di area unitaria in un tempo unitario;
- q = carica elettrica;
- QE = determina l'efficienza della cella poiché dipende fortemente dal coefficiente di assorbimento dei materiali che la costituiscono,

dall'efficienza di separazione di carica e dall'efficienza di estrazione della medesima.

Quando alla cella viene connesso un carico si sviluppa di conseguenza un ΔV ai capi della cella solare, che genera una corrente che scorre in senso opposto alla corrente fotogenerata. Questa corrente è detta $I_{dark}(V)$ (*dark current*) o corrente di buio sotto un potenziale V . Si evidenzia quindi come le celle solari se non sottoposte ad illuminazione assumano un comportamento simile ad un diodo, per cui la densità di corrente varia come (eq. 2.3):

$$(2.3) \quad I_{dark}(V) = J_0 (e^{qV/K} B^T - 1)$$

Dove:

- J_0 = costante;
- K_B = la costante di Boltzmann;
- T = temperatura in °K.

Quindi la corrente effettivamente uscente dalla cella solare, può essere approssimata dalla somma della corrente fotogenerata di corto circuito e della dark current [39] (eq. 2.4):

$$(2.4) \quad J(V) = J_{sc} - J_{dark}$$

che approssimando il diodo come un dispositivo ideale diventa (eq. 2.5):

$$(2.5) \quad J(V) = J_{sc} - J_0 (e^{qV/K} B^T - 1)$$

Quando i morsetti sono isolati, la ΔV assume come precedentemente detto il suo massimo valore V_{OC} e in un diodo ideale è (eq. 2.6):

$$(2.6) \quad V_{OC} = (k_B T/q) \ln [(J_{sc} + 1) / J_0]$$

Il V_{OC} cresce in modo logaritmico e quindi lentamente all'aumentare dell'intensità della luce che incide sulla zona attiva della cella solare. Il prodotto tra corrente e tensione risulta positivo fin tanto che la tensione sia nel range tra 0 e V_{OC} , e la cella genera effettivamente potenza. Se la tensione $V < 0$, la cella

invece di generare potenza la consuma, allo stesso modo per tensioni $V > V_{OC}$ la cella torna a consumare potenza invece di generarla [40]. La cella solare è equivalente ad un generatore di corrente posto in parallelo ad un diodo resistivo (Figura15).

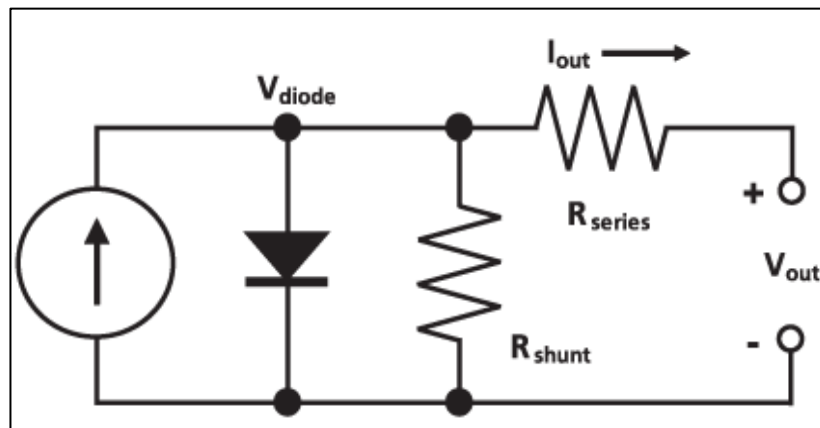


Figura 15. Circuito equivalente cella solare con due resistenze
<http://www3.evaluationengineering.com/images/stories/0510/510resistor.gif>

Il diodo è un componente elettronico a due terminali (anodo e catodo), la cui funzione ideale è quella di permettere il flusso di corrente elettrica in un verso e di bloccarla totalmente nell'altro, attraverso dei vincoli (contatti metallici) alla libertà di movimento e di direzione dei portatori di carica [41]. In una cella solare reale la potenza generata viene dissipata, in parte sulle resistenze di contatto ed in parte a causa di correnti perdita. Questi effetti sono assimilabili all'effetto di due resistenze parassite, una in serie R_S ed una in parallelo R_{shunt} alla cella come mostrato in Figura 15.

La resistenza in serie è legata alle resistenze di contatto che nascono tra le superfici dei vari materiali che compongono il dispositivo, e ha un effetto importante qualora vi fossero alte densità di corrente. La resistenza in parallelo è legata invece alle correnti di perdita attorno al dispositivo e tiene conto del fatto che una parte dei portatori generati si ricombina senza raggiungere i contatti[41]. Per definire il rendimento della cella sono utili le seguenti grandezze: l'efficienza, la tolleranza e il rapporto tra tensione e corrente. Nello specifico andremo ad analizzare solo in cosa consiste l'efficienza, ai fini di una trattazione pertinente con il lavoro da me svolto.

2.5.1 L'efficienza

L'efficienza di conversione della cella è strettamente legata a J_{SC} e a V_{OC} attraverso un *fattore di riempimento (fill factor, FF)*. Il *FF* descrive la squadratura della *curva J-V*. E' in uso tracciare la curva caratteristica solo del quarto quadrante, rappresentandolo poi ribaltato rispetto all'asse delle ascisse (Fig.16).

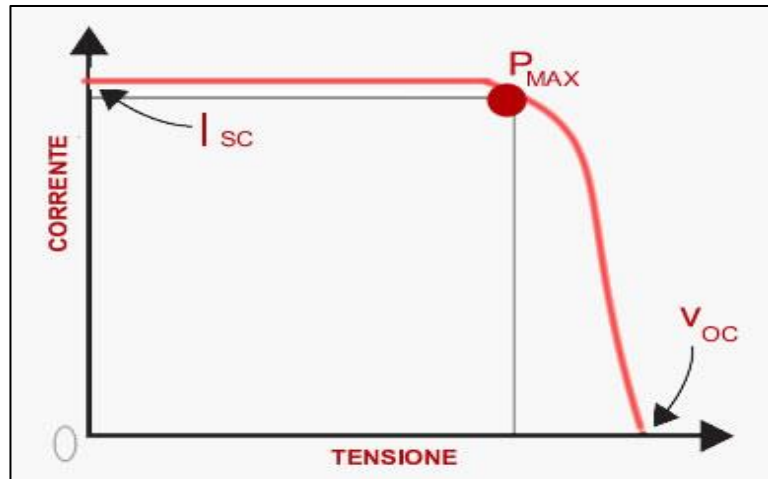


Figura 16. Curva J-V

<http://www.strumentazioneelettronica.it/tecnologie/analog-test/caratteristiche-delle-celle-solari-20100318423/>

Questo parametro indica il rapporto tra la massima potenza effettivamente estraibile e la massima potenza idealmente ottenibile (eq. 2.7) ed è definito dal rapporto:

$$(2.7) \quad FF = (J_{max} \cdot V_{max}) / (J_{SC} \cdot V_{OC})$$

J_{max} = densità di corrente nel punto di massima potenza

V_{max} = tensione nel punto di massima potenza

J_{SC} = densità di corrente di corto circuito

V_{OC} = tensione di circuito aperto

La massima densità di potenza P_{max} è uguale a $J_{max} \cdot V_{max}$, è data dall'area del rettangolo interno, quello esterno invece ha un'area pari a $J_{SC} \cdot V_{OC}$; quindi se *FF* fosse uguale a 1, la curva *J-V* seguirebbe il rettangolo esterno (Fig. 17).

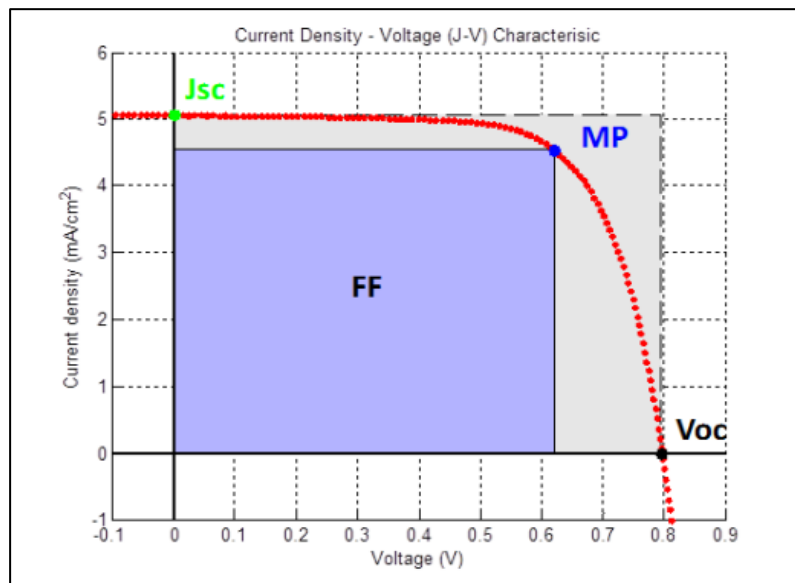


Figura 17. Caratteristiche corrente-potenziale.

<http://www.zhinst.com/blogs/jamesw/measuring-the-i-v-characteristic-of-pn-junction-devices-with-hf2li-lock-in-amplifier/>

L'efficienza di una cella solare (eq. 2.8) è la densità fornita al punto operativo, divisa per la densità di potenza della luce incidente, P_{in} :

$$(2.8) \quad \eta = (J_{max} \cdot V_{max}) / P_{in} = P_{outmax} / P_{inmax}$$

P_{inmax} = potenza massima della radiazione solare incidente

P_{outmax} = potenza elettrica massima in uscita

L'efficienza è legata a a e a V_{OC} attraverso il FF (eq. 2,9):

$$(2.9) \quad \eta = (J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF / P_{inmax})$$

Quindi J_{SC} , V_{OC} , FF e η definiscono le performance di una cella fotovoltaica e servono per valutare la stabilità nel tempo delle diverse celle solari. Per poterle confrontare questi parametri devono essere misurati e riportati con riferimento a condizioni di illuminazione standard [38].

Bibliografia

- [1] “Energia Fotovoltaica”, E. Pannella,
<http://www.ettorepanella.com/dmdocuments/Energia%20fotovoltaica.pdf>.
- [2] “Renewable 2015 Global Status Report”
http://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2015/07/REN12GSR2015_Onlinebook_low1.pdf.
- [3] “*Toward Cost-Effective Solar Energy Use*”, N. S. Lewis, **2007**, Science, Vol. 315, n° 5813, pp. 798-801.
- [4] “*Solar Cycle Variability, Ozone, and Climate*”, D. Shindell, D. Rind, N. Balachandran, J. Lean, P. Lonergan, **1999**, Science, Vol. 284, n° 5412, pp. 305-308.
- [5] “*Apparent solar cycle variations of upper stratospheric ozone and temperature: Latitude and seasonal dependences*”, J. P. McComack, L. L. Hood, **1996**, JGR, Vol. 101, n° D15, pp. 20933-20944.
- [6] “*Solar Wind Outflow and the Chromospheric Magnetic Network*”, D. M. Hassler, I. E. Dammasch, P. Lemaire, P. Brekke, W. Curdt, H. E. Mason, J. Vial, K. Wilhelm, Science, **1999**, Vol. 283, n° 5403, pp. 810-813.
- [7] “*Photocatalytic water treatment: solar energy applications*”, D. Bahnemann, Solar energy, **2004**, Vol. 77, n° 5, pp. 445-459.
- [8] “*Solar energy: A new day dawning?*”, O. Morton, Nature, **2006**, Vol. 433, pp. 19-22.
- [9] “Basic photovoltaic Principles and Method”, **1982**,
<http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/1448.pdf>.
- [10] “The Nobel Prize in Physics 1921”
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/.
- [11] “Photovoltaic Effect: An Introduction to Solar Cells”
<https://esc.fsu.edu/documents/lectures/ECS2005/SuntoSolar.pdf>.
- [12] “Photovoltaic cells: science and materials By Brian Tull”
<http://www.molchem.science.ru.nl/rowan/Coll/caput-college/PhotovoltaicCells.pdf>.
- [13] “Context of '1839: Becquerel Discovers, Names Photovoltaic Effect”
www.historycommons.org/context.jsp?item=a1839photovoltaic.
- [14] “Time Line of Solar Cells”
https://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_solar_cells.
- [15] “The Silicon Solar Cells Turns 50”
http://www.nrel.gov/education/pdfs/educational_resources/high_school/solar_ce

Il_history.pdf.

[16] “Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Cells”
[http://s3.amazonaws.com/sdieee/1813-PV+and+PEC+Solar+Cells+\(PSES\).pdf](http://s3.amazonaws.com/sdieee/1813-PV+and+PEC+Solar+Cells+(PSES).pdf).

[17] “Celle Solari all’Arseniuro di Gallio: un Futuro sulla Terra ”
<http://leos.unipv.it/slides/lecture/Gabetta-LEOS%202010.pdf>.

[18] “Produzione di Silicio per il Fotovoltaico: Presente e Futuro”
http://leos.unipv.it/slides/lecture/Produzione_di_silicio_per_il_fotovoltaico_presente_e_futuro_-_Trento_28_10_2010.pdf.

[19] “Fisica dei semiconduttori”
https://it.wikipedia.org/wiki/Fisica_dei_semiconduttori.

[20] LIBRO “Dye Sensitized Solar Cells”, K. Kalyanasundaram, **2010**, EPFL Press.

[21] LIBRO “Organic Solar Cells”, Green Energy and technology, W. C. H. Chay.

[22] LIBRO “The Physic of Solar Cells”, J. Nelson, **2003**, Imperial College Press.

[23] “Tecnologia della fotorivelazione basata su dispositivi a semiconduttore ”
http://www.matematicamente.it/tesi/enrico.molinaritesi_tecnologia_della_fotorivelazione.pdf.

[24] LIBRO “*Chimica Fisica*”, P.W. Atkins, **1997**, Ed. Zanichelli.

[25] LIBRO “*Elementi di Chimica Fisica*”, P.W. Atkins , J. De Paula, **2007**, Ed. Zanichelli.

[26] “*Interfaces in Dye-Sensitized Oxide/Hole-Conductor Heterojunctions for Solar Cell Applications*”, tesi di Erik Johansson (ISBN 91-554-6575-7).

[27] “*Le celle fotovoltaiche organiche e polimeriche: Parte prima – principi e meccanismo di funzionamento; Parte seconda – materiali e dispositivi*”, R. Po, R. Fusco, L. Meda, Terrazza, Ass.ne Italiana Macromolecole. Dai siti www.aim.it/it/sommario/08_Mondo_Tecnologia.pdf, http://www.aim.it/it/sommario/09_Dal_mondo_della_tecnologia.pdf.

[28] “*Le celle fotovoltaiche organiche e polimeriche: Parte seconda – materiali e dispositivi*” R. Po, R. Fusco, L. Meda, F. Terrazza, Ass.ne Italiana Macromolecole.
www.aim.it/it/sommario/08_Mondo_Tecnologia.pdf, http://www.aim.it/it/sommario/09_Dal_mondo_della_tecnologia.pdf.

- [29] LIBRO "In Fisica dei dispositivi a semiconduttore", S. Sze, **1973**, Ed. Tamburini.
- [30] "Celle solari", due PDF prodotti dal Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università Milano Bicocca ("Celle solari 2" e "Celle solari 4").
- [31] "Fotovoltaicomeglio-mono-o-policristallino", tratto da preventivi fotovoltaico, A. Pancheri, 2009.
- [32] "Moduli fotovoltaici a film sottile" <http://www-3.unipv.it/leos/slides/lecture/Romeo.pdf>.
- [33] "Modulo Fotovoltaico" https://it.wikipedia.org/wiki/Modulo_fotovoltaico.
- [34] "Sputtering Deposition" <http://www.ajaint.com/what-is-sputtering.html>.
- [35] "Enhanced Conversion Efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique" H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. Shwe Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro, **2008**, The Japan Society of Applied Physics, Vol. 1, n° 4, pp.
- [36] "Sviluppo di strati sottili di ossido trasparente e conduttivo e metallizzazioni per applicazione alle celle ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio cristallino" http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/celle-fotovoltaiche/2013/rds-par2013-006.pdf.
- [37] LIBRO "La corsa alla Green Economy", A. Cianciullo, G. Silvestrini, **2009**, Ed. Ambiente.
- [38] LIBRO "Il nuovo fotovoltaico. Dal film sottile alle celle a colorante. Come le nuove tecnologie cambiano il futuro dell'energia", M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, **2009**, Dario Flaccovio Editore.
- [39] "Numerical analysis of solar cells current-voltage characteristics", N. Enebish, D. Agchbayar, S. Dorjkhanda, D. Baatar, I. Ylemj, **1993**, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 29, n° 3, pp.195-287.
- [40] "Electron transport at metal-semiconductor interfaces", R.T. Tung, **1992**, Phys. Rev. B, Vol. 45, n° 23, pp.13509-13523.
- [41] "Loss-of-load probability model for stand-alone photovoltaic system in Europe", J.H. Lucio, R. Valdes, L. R. Rodriguez, **2012**, Solar Energy, Vol. 86, n°9, pp. 2515-2535.
- [42] "Energy-balance control of PV cascaded multilevel grid-connected inverters under level-shifted and phase-shifted PWMs", J. Chavarria, D. Biel, F. Guinjoan et al, **2013**, IEEE Transaction on Industrial Electronics, Vol. 60, n°1, pp.98-111.
- [44] "Red sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizer for dye-sensitized solar cells", G. Calogero, G. Di Marco, **2008**, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 92, n°11, pp. 1341-1346.

[45] “*Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian prickly pear fruits*”, C. Calogero, G. Di Marco, S. Cazzanti, S. Caramori, R. Argazzi, A. Di Carlo, C. A. Bignozzi, **2010**, Int. J Mol Sci, Vol. 11, n°1, pp. 254-267.

[46] “*Anthocyanins and betalains as light-harvesting for dye-sensitized solar cells*”, G. Calorero, J. Yum, A. Sinopoli, G. Di Marco, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, **2012**, Solar Energy, Vol. 86, n° 5, pp. 1563-1575.

CAPITOLO 3. IL FOTOVOLTAICO ORGANICO

3.1 Introduzione

Al fotovoltaico organico appartengono le celle solari di terza generazione che rappresentano oggi la tecnologia più innovativa e meno costosa; essa è al centro di un notevole interesse da parte di esperti che hanno come obiettivo quello di riuscire ad ottenere i migliori compromessi in termini di prestazioni/costi, per poter finalmente competere con le energie fossili [1].

Questa generazione utilizza materiali di origine chimico-organica permettendoci così di avere a disposizione grandi quantità di materiale foto-attivo che presenta tra le svariate caratteristiche, elevata purezza e proprietà altamente regolabili [2]. Le celle solari di terza generazione sono formate quindi da materiali di base organica, sia molecole singole sia polimeri, la cui struttura base (Figura 1) è detta a *sandwich* ed è composta da [3]:

- un substrato (generalmente vetro o plastica flessibile);
- una o più parti contenenti materiali fotoattivi semiconduttori;
- due elettrodi conduttivi (uno dei quali semitrasparente).

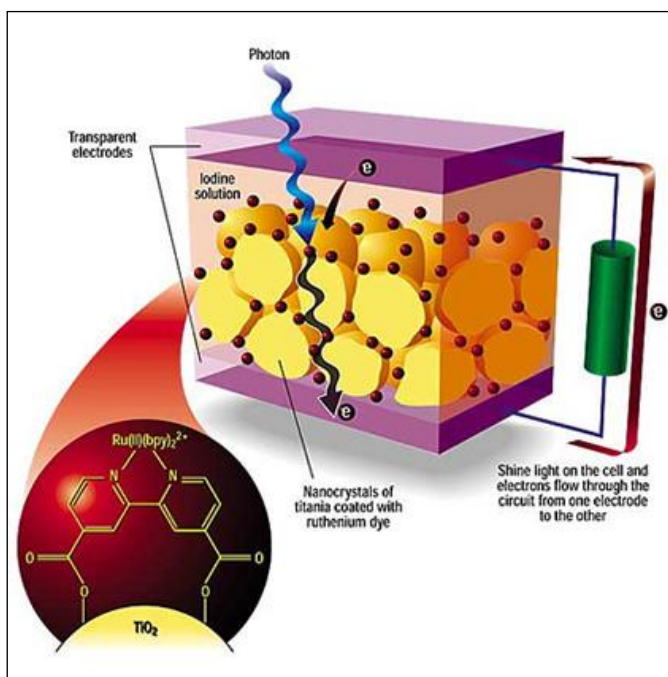


Figura 1. Struttura di cella organica

<http://www.fotovoltaicosulweb.it/guida/le-celle-solari-organiche-e-l-orientamento-della-struttura-cristallina.html>

Gli spessori di tali strati sono di circa 1 micron, valore molto inferiore rispetto a quello delle altre celle, in silicio [4].

Lo strato fotoattivo rappresenta il cuore della cella e può essere costituito da un semplice doppio strato di materiali, da un doppio strato con un'interfaccia diffusa, oppure da una miscela (*blend*) in cui le due fasi formano una dispersione a livello nanometrico (etero giunzione dispersa o *bulk heterojunction*). In quest'ultimo caso, l'area di contatto tra le specie donatore e accettore è elevatissima e ciò permette un aumento di efficienza [5].

Le prime celle solari organiche (polimeriche) avevano un rendimento dello 0,9%, oggi le migliori prestazioni corrispondono a una efficienza del 6% per le singole celle e del 6,5% per la configurazione *tandem*, in cui vengono assemblati materiali con diverse proprietà fotoattive per ottenere un assorbimento più completo dello spettro solare.

Nonostante i vari progressi in tale campo, la strada per riuscire a competere con il silicio, in termini di efficienza e stabilità, pare ancora lontana [5,6].

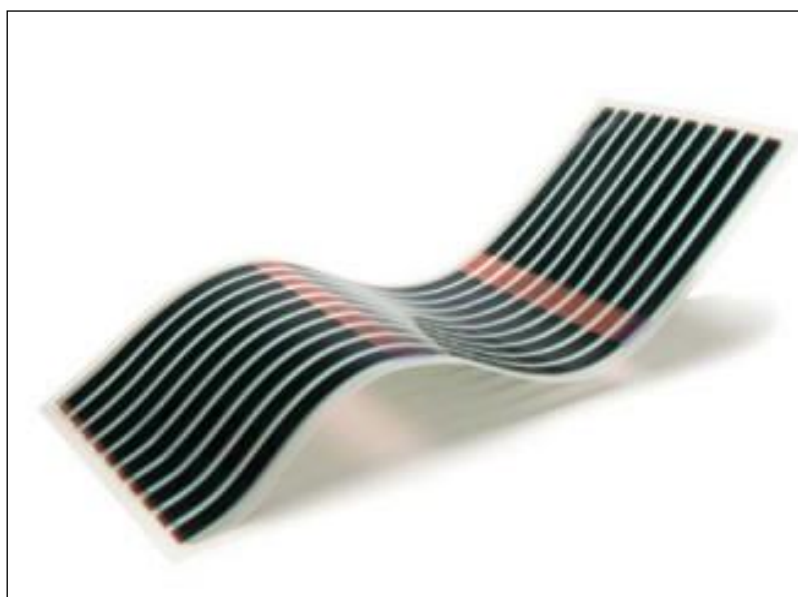


Figura 2. Modulo in celle organiche

<http://www.fotovoltaiicosulweb.it/guida/fotovoltaiico-ibrido-organico-inorganico.html>

Questa nuova tecnologia fotovoltaica ci porta però anche diversi vantaggi, innanzitutto le celle organiche permettono di utilizzare film sottili (Capitolo 2), sono inoltre leggeri e flessibili ed hanno un elevato rapporto energia/peso, i materiali utilizzati sono naturali e disponibili in abbondanza e i costi del processo produttivo sono relativamente bassi (Figura 2).

Uno dei vantaggi principali delle celle fotovoltaiche organiche è rappresentato dal fatto che possono essere assemblate, in regime di economia di scala, a costi di gran lunga inferiori a quelle convenzionali: mentre per il silicio cristallino il costo finale di fabbricazione è di circa 2-3 €/Wp, per le celle organiche è prevista una riduzione dei costi da 1 €/Wp stimata per il 2013, a 0,3-0,4 €/Wp come obiettivo da raggiungere entro 20 anni [7].

Un altro aspetto molto importante riguarda la riciclabilità dei materiali, che permette di evitare problemi relativi allo smaltimento tipici dei materiali inorganici.

3.2 L'effetto fotovoltaico nei materiali organici

Nei materiali di natura organica ritroviamo la classica struttura a bande energetiche descritta precedentemente (paragrafo 2.3) ma proiettata su orbitali molecolari invece che atomici:

- HOMO (*highest occupied molecular orbital*) rappresenta l'analogo della banda di valenza;
- LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) presenta analogie con la banda di conduzione.

La differenza di energia tra i due livelli viene chiamata *band-gap* come nel caso dei semiconduttori inorganici. Sono ben note le caratteristiche delle molecole organiche contenenti doppi legami coniugati le quali sono in grado di assorbire fotoni; quanto più è esteso il sistema coniugato, tanto più risulta essere estesa la delocalizzazione elettronica e il *gap* HOMO-LUMO diminuisce fino ad essere compatibile con l'assorbimento di fotoni nel visibile [8].

Tra i materiali che soddisfano tali caratteristiche ritroviamo:

- materiali costituiti da idrocarburi policiclici condensati;
- coloranti organici;
- polimeri coniugati.

In questi materiali organici, l'assorbimento dei fotoni causa il trasferimento di elettroni dall'HOMO al LUMO (Figura 3), tale processo però non porta necessariamente alla formazione di carica, si deve infatti giungere in prossimità di un materiale con caratteristiche elettroniche diverse, in grado di estrarre l'elettrone dalla molecola eccitata e di andare a creare una coppia elettrone-lacuna, che prende il nome di accettore di elettroni [9].

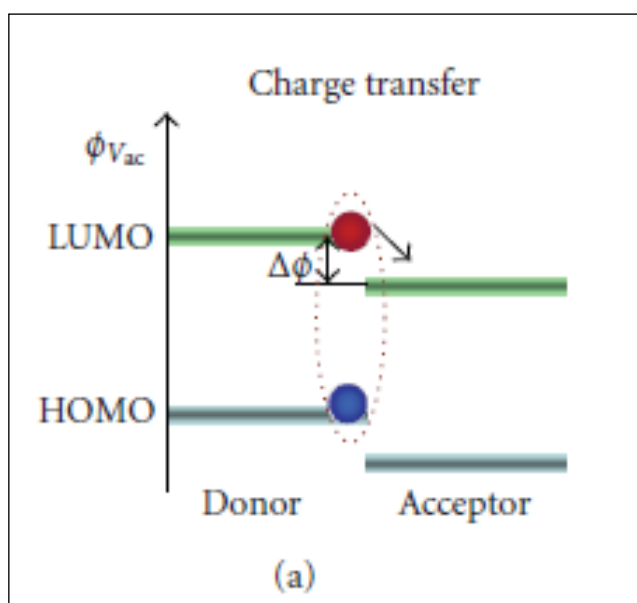


Figura 3. Trasferimento di carica dal donatore all'accettore

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/graphics/carey04oc/ref/ch13uvvis.html>

Un semplice dispositivo in grado di realizzare questa situazione è rappresentato da una cella organica *monostrato*, in questo dispositivo la giunzione che crea la separazione di carica è rappresentata dai contatti tra gli elettrodi metallici e lo strato organico.

La differenza di potenziale tra gli elettrodi potrebbe essere in linea di principio sufficiente a fornire il campo elettrico necessario a rompere l'eccitone fotogenerato e separare i portatori di carica verso i rispettivi contatti.

I materiali quindi devono essere adatti alla funzione. Il materiale donatore, deputato all'assorbimento della luce solare, dovrà avere la capacità di assorbire fotoni e generare eccitoni. Il materiale accettore, dovrà poter dissociare l'eccitone estraendo rapidamente elettroni dal LUMO e trasferendoli al catodo; al tempo stesso, i valori energetici dell'HOMO del donatore devono consentire un rapido trasferimento delle lacune verso l'anodo [10].

La scelta dei materiali e degli elettrodi dovrà essere tale da garantire la

massima efficienza di trasferimento di carica e rallentare tutti i possibili processi degenerativi e ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna.

Uno dei limiti è rappresentato dalla ridotta estensione della superficie di giunzione donatore/accettore (D/A), per risolvere questo problema si va ad aumentare la superficie di contatto tra i due differenti materiali, ricorrendo alla cosiddetta cella *bulk heterojunction*, in cui lo strato attivo consiste in un *blend* dei due materiali con dimensioni dei domini omogenei confrontabili con la lunghezza di diffusione dell'eccitone; in tal modo, dovunque sia fotogenerato l'eccitone, questo trova un'interfaccia capace di dissociarlo. Inoltre, se esiste un cammino continuo capace di trasportare la carica al rispettivo contatto, allora si registrerà una corrente. In questo modo, massimizzando l'estensione della superficie D/A è possibile incrementare la formazione di coppie elettrone/lacuna aumentando in maniera significativa l'efficienza della cella [10].

I portatori di carica (elettroni e buche) prima di arrivare ai rispettivi elettrodi (catodo e anodo) devono "saltare" da una molecola all'altra, questo meccanismo di conduzione (*hopping*), tipico dei materiali amorfi, è completamente diverso e molto meno efficiente rispetto a quello presente nei materiali cristallini, infatti, l'imperfezione di tale meccanismo è uno delle principali cause di scarsa efficienza delle attuali celle organiche.

Tuttavia nelle condizioni effettive di funzionamento esiste un campo elettrico all'interno della cella, che è determinato dalla differenza delle *workfunction* dei due elettrodi, che facilita la migrazione delle buche verso l'anodo e degli elettroni verso il catodo [10, 11].

Un elemento che invece gioca a favore delle celle organiche rispetto a quelle al silicio è l'elevato coefficiente di assorbimento dei fotoni che consente di utilizzare strati molto sottili e modeste quantità di materiale [12].

3.3 Storia del fotovoltaico organico

Le celle fotovoltaiche organiche possono essere classificate in base alla natura dei componenti che costituiscono lo strato fotoattivo: i materiali accettori e donatori possono essere composti da molecole a basso peso molecolare (in genere coloranti), oligomeri, polimeri e ossidi metallici [13].

In conformità a queste differenze è possibile quindi distinguere diverse tipologie di celle organiche:

- Le *Celle colorante/colorante* sono state le prime utilizzate nella ricerca del fotovoltaico, le ricerche iniziali infatti risalgono alla metà degli anni '50 [14]; le prime celle di questo tipo erano costituite da un singolo strato di colorante, dapprima ftalocianina di magnesio e in seguito la clorofilla, esse permettevano di ottenere delle tensioni molto basse ed efficienze intorno allo 0,1% a causa dell'affinità degli elettroni per la clorofilla stessa. Studi successivi furono incentrati sulla produzione di dispositivi costituiti da due coloranti diversi, uno accettore e uno donatore, che con numerosi accorgimenti, sia dal punto di vista della morfologia dello strato attivo che dell'architettura della cella stessa, hanno garantito efficienze intorno al 3,6 %. Si passò dall'utilizzo di ftalociane di vari metalli (rame e infine zinco), fino all'impiego del fullerene come materiale accettore [13,14].
- Le *Celle dye-sensitized* (DSSC o celle di Graetzel) sono invece delle celle ibride colorante/TiO₂ che, ispirandosi al processo di fotosintesi clorofilliana, utilizzano una miscela di materiali in cui il pigmento assorbe la radiazione solare e, gli altri componenti, generalmente ossido di titanio e un elettrolita, estraggono la carica per produrre elettricità. I pigmenti utilizzati sono molecole metallo organiche, organiche e vegetali, queste ultime sono ricche di antocianine che sono responsabili dell'assorbimento della radiazione solare. Questo tipo di celle rappresenta ad oggi, come vedremo in seguito, la soluzione più efficiente tra le varie tecnologie che utilizzano l'organico, arrivando a raggiungere efficienze massime del 10-12% in laboratorio (che corrispondono a un 5-6% su moduli) [15,18].

- Le *Celle polimero/colorante* sono celle costituite da un polimero che rappresenta il materiale donatore, l'accettore è un composto a basso peso molecolare, essi vengono posizionati in modo da andare a formare delle giunzioni bistrato o eterogiunzioni disperse; tali dispositivi non permettono, però, di raggiungere efficienze apprezzabili, per questo tali progetti sono stati per ora accantonati [16].
- Le *Celle polimero/polimero*, chiamate semplicemente celle polimeriche, o plastiche, sono dispositivi formati da celle monostrato in poliacetileni o politiofeni che presentavano efficienze più basse dell'1%, ora le più comuni celle a due componenti donatore/acettore hanno efficienze intorno al 4-5% in laboratorio; i sistemi più studiati sono i blend poli (2-metossi-5-etilesilossifenilenevinilene)/poli(2-metossi-5-etilesilossi-1,4fenilenebianovinilene) (MEH-PPV/CN-PPV) [17].
- Le *Celle ibride organico/inorganico*, consistono in celle ottenute incorporando materiali inorganici in scala nanometrica nanocristalli o quantum dots a materiali organici, sfruttando gli studi nel campo delle nanotecnologie, in modo tale da aumentare le prestazioni del dispositivo. Infatti, agendo in fase di sintesi è possibile modulare lo spettro di assorbimento dei nanocristalli e intervenendo sulla metodologia di preparazione è possibile variare la natura accettrice/donatrice dei quantum dots, cosicché essi possano essere accoppiati rispettivamente a polimeri donatori o accettori. I composti fino ad ora utilizzati in forma nanocristallina con buoni risultati nella realizzazione di celle ibride sono il CdS, il CdSe, il PbS e il CuInS₂ [19].
- Le *Celle ibride biologiche* utilizzano materiale biologico, in questo senso la ricerca punta a stabilizzare tali materiali, attraverso l'utilizzo di particolari tensioattivi, per permetterne l'utilizzo in dispositivi pratici e aumentarne l'efficienza, oggi arrivata solamente a un 1%; l'interesse verso questo tipo di celle deriva principalmente dal fatto che viene utilizzato un materiale fotoattivo completamente bio-eco-compatibile [20, 21].

3.4 Problemi relativi alle celle organiche

Come precedentemente detto, nei semiconduttori organici, l'assorbimento fotonico non coincide con l'automatica generazione di cariche libere che possono fluire verso gli elettrodi. Generalmente si forma invece un eccitone, in altre parole si genera una configurazione elettronica per la quale sulla molecola assorbente si determina una zona contenente un elettrone in eccesso ed un'altra nella quale si genera una buca positiva. Se l'elettrone non viene trasferito su un'altra molecola alla fine l'eccitone torna allo stato fondamentale e l'energia, prima assorbita dal fotone, viene rilasciata sotto forma di energia termica. Questo meccanismo presenta delle limitazioni intrinseche che hanno ostacolato lo sviluppo della tecnologia basata sul fotovoltaico organico, restringendone il numero delle applicazioni, infatti, esse fanno riferimento al limitato sviluppo dell'interfaccia dove ha sede la separazione elettrone/lacuna, alla ricombinazione delle cariche, alle resistenze interne che dissipano una parte dell'energia sotto forma di calore [23, 24].

Uno dei metodi applicati per aumentare l'efficienza è quello di incrementare l'interfaccia $p-n$ mediante la formazione di eterogiunzioni disperse o di massa: rispetto al dispositivo originale, dove uno strato sottile del componente accettore è depositato sopra quello del donatore formando quindi un unico piano di interfaccia, i due componenti vengono intimamente dispersi l'uno nell'altro con la formazione di canali interpenetrati e co-continui dove le cariche separate possono viaggiare verso gli elettrodi efficacemente limitandone la ricombinazione [24]. Mentre nelle celle fotovoltaiche inorganiche il trasporto delle cariche che si generano alle interfacce tra le zone di tipo "p" e le zone di tipo "n" è facilitato dalla struttura inorganica cristallina e quindi ordinata, nei sistemi organici il trasporto delle cariche verso gli elettrodi presenta molti inconvenienti [19,24]. Le molecole semiconduttrici impiegate sono generalmente non più lunghe di qualche decina di Å, quindi la conduzione elettronica deve avvenire anche per processi di *jumping* elettronici intermolecolare oltre che per mezzo di processi di trasporto intramolecolare [24].

Sperimentalmente, è stato anche mostrato come una distribuzione anisotropica delle eterogiunzioni favorisca l'efficienza della cella; a tale scopo vengono studiate celle fotovoltaiche con accettori a base di nanotubi di carbonio (Figura 4) modificati e allineati in direzione degli elettrodi [25].

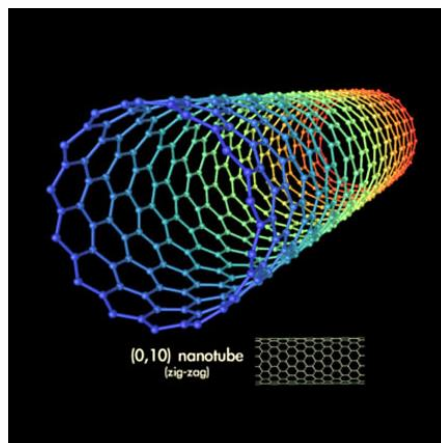


Figura 4. Nanotubo in carbonio
<http://www.informatblog.com/nanotubi-di-carbonio/>

L'uso di nanostrutture come nanotubi o nanowires negli elettrodi DSSC al posto di strati mesoporosi di semiconduttori è uno dei mezzi più promettenti per incrementare le prestazioni sia in termini di efficienza sia di stabilità, dato che di solito le nanostrutture sono favorite in presenza di elettroliti ionici in assenza di solvente. In generale i precursori molecolari del titanio si auto-organizzano spontaneamente in strutture come nanotubi o nanowires grazie alle forze molecolari che operano a livello sopramolecolare [26,27]. Le celle basate su semiconduttori di tipo inorganico mettono a frutto il ridotto *gap* energetico esistente tra la banda di conduzione e la banda di valenza, generalmente inferiore ad 1.4 eV, per cui gran parte dello spettro visibile può essere raccolto, con inclusione del vicino infrarosso. Nei semiconduttori organici il *gap* di banda è generalmente superiore a 2 eV, per cui i fotoni assorbibili sono quelli che corrispondono a lunghezze d'onda inferiori a 600 nanometri [28]. La quantità di luce assorbita è inferiore al 30% di quella che lo spettro solare potrebbe fornire. Per allargare il più possibile la banda solare raccolta dalla cella sono state aggiunte nelle celle organiche particolari molecole che sono state definite “*dye sensitizing*” (DS) [24]. Le molecole DS in genere hanno uno spettro di assorbimento molto ampio, anche se di per sé non sono generalmente classificabili come molecole semiconduttrici. Le attuali e più efficienti celle DSSC (*dye sensitized solar cells*), utilizzano complessi di rutenio quali cromofori. Lo studio svolto questo Dottorato di ricerca è stato rivolto invece a un particolare tipo di DSSC, che impiega coloranti esclusivamente di origine naturale aumentando così la sostenibilità ed eco-compatibilità dei dispositivi.

Bibliografia

[1] LIBRO “La Corsa alla Green Economy: come la rivoluzione verde sta cambiando il mondo”, A. Cianciullo, G. Silvestrini, **2009**, Ed. Ambienti.

[2] “Tecnologia fotovoltaica di terza generazione organica ed ibrida” <http://www.ice.gov.it/sedi/umbria/energia/CNR/UTILITY/dssc-ita.pdf>.

[3] “*Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency*”, M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, **2005**, *Advanced Materials*, Vol.18, n°6, pp.789-794.

[4] “Sistemi Fotovoltaici” <http://www.elmesnc.it/Site/index.php?id=5>.

[5] “*Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*”, S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee & A. J. Heeger, **2009**, *Nature*, Vol. 3, pp. 207-302.

[6] “*Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells*”, J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, Vol. 130, n°11, pp 3619–3623.

[7] “Una tecnologia rivoluzionaria” http://www.stc.unimib.it/abbotto/wp-content/uploads/2013/10/2009_07_PVTech_2009-3_lug-set.pdf.

[8] “Dal Mondo della Tecnologia” <http://d26561.u28.educomht.it/attachments/article/119/07%20Mondo%20Tecnologia.pdf>.

[9] “AIM magazine” [http://www.aim.it/contents/files/AIMMagazine2-3_2007\(1\).pdf](http://www.aim.it/contents/files/AIMMagazine2-3_2007(1).pdf).

[10] “*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*”, L. R. Faulkner, A. J. Bard, **2001**, ED. John Wiley & Sons,-INC.

[11] “*Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*”, G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, **2009**, *Advanced Materials*, Vol. 21, pp. 1323–1338.

[12] “*Morphology Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*”, H.

Hoppe, N. S. Sariciftci, **2006**, J. Matter Chem., Vol. 16, pp. 45-46.

[13] “*Organic Solar Cells*”, D. Wohrle; D. Meissner; **1991**, Advantac Materials, Vol. 3, n°3, pp. 129-138.

[14] “*Organic solar cells: An overview*”, H. Hoppe, N. S. Sariciftci, Journal of Material Researc, 2004, Vol. 19, n° 07, pp. 1924-1945.

[15] “*Dye-sensitized solar cells*”, M. Graetzel, **2003**, Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 4, n°2 , pp. 145-153.

[16] “*A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte*”, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, **2003**, Nature Materials, Vol. 2, pp. 402-407.

[17] “*Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*”, G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, **1995**, Science, Vol.3 , pp. 134-138.

[18] “*Photoelectrochemical cells*”, M. Graetzel, **2001**, Nature, Vol. 144, pp. 338-344.

[19] “La rivoluzione della plastica nel settore fotovoltaico”
<http://prometeo.sif.it/papers/online/sag/026/05-06/pdf/04-scienza-in-primo-piano.pdf>.

[20] http://tesi.cab.unipd.it/29360/1/Tesina_Vettoreto_Alberto_562500.pdf.

[21] “Il Laboratorio Nazionale di Nanotecnologia del CNR NANO: “C’eravamo anche noi”
<http://ilbollettino.unisalento.it/index.php/bollettino/article/viewFile/395/365>.

[22] “Le celle fotovoltaiche organiche e polimeriche”
http://d26561.u28.educomht.it/attachments/article/112/06_Dal%20mondo%20de lla%20tecnologia.pdf.

[23] “*Bulk Heterojunction Solar Cells – Tuning of the HOMO and LUMO Energy Levels of Pyrrolic Squaraine Dyes*” , L. Beverina, M.Drees2,A.Facchetti,M.Salomone, **2011**, EurJOC, Vol. 2011, n° 28, pp. 5555-5563.

[24] *“Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation”*, Augustin McEvoy, **2012**, Ed. Academy Press.

[25]

http://www.surfacetreatments.it/upload/documentazione/102/tesi_crosato.pdf.

[26] *“Hierarchical DSSC structures based on “single walled” TiO₂nanotube arrays reach a back-side illumination solar light conversion efficiency of 8%”*, S. So, I. Hwang, P. Schmuki, **2015**, Energy & Environmental Science, Vol. 8, pp. 849-854.

[27] *“DFT Study on Anatase TiO₂Nanowires: Structure and Electronic Properties As Functions of Size, Surface Termination, and Morphology”*, A. Iacomino, G. Cantele, F. Trani, D. Ninno, **2010**, J. Ph. Chem., Vol. 114, n° 29, pp. 12389-12400.

[28] *“The transport gap of organic semiconductors studies using the combination of direct and inverse photoemission”*, D. R. T. Garsan, G. N. Gravilia, M. Gorgoi, **2006**, Chemical Physics, Vol. 325, pp. 99-112.

CAPITOLO 4. DSSC, CELLE SOLARI SENSIBILIZZATE AL COLORANTE

4.1 Introduzione

Sulla base del processo di fotosintesi presente in natura, sin dagli anni '70 furono sperimentati numerosi tentativi di creazione di celle solari fotoelettrochimiche basate sugli stessi principi [1].

Durante gli esperimenti in laboratorio, si provò anche a utilizzare direttamente la clorofilla come copertura al biossido di titanio, questi tentativi però non fecero raggiungere un'efficienza superiore allo 0,01% a causa dell'affinità degli elettroni per la clorofilla stessa.

Successivamente, in Svizzera, nel 1991, il docente Michael Graetzel testò, con il suo gruppo di lavoro, nuove tecniche basate sulle nanotecnologie, creando una pila fotovoltaica basata su un processo che imita la fotosintesi e che permette di trasformare direttamente l'energia solare in energia elettrica, tale dispositivo è noto come cella di Graetzel [1,2,3]. Il gruppo Svizzero sostituì il singolo cristallo di biossido di titanio come semiconduttore, con una rete di nano particelle aventi ognuna un diametro non superiore ai 20nm, ricoperto a sua volta con un sottile strato di pigmento. Questo sviluppo comportò un aumento esponenziale dell'area effettivamente capace di captare la luce, la quale, veniva convertita in corrente elettrica con un'efficienza prossima al 7% [3].

Oggi, le celle al colorante hanno raggiunto un'efficienza prossima all'11% [4], presentano, come le celle solari polimeriche su base plastica, un peso ridotto, alta flessibilità e minor costo finale.

Mostrano inoltre un buon funzionamento in un ampio intervallo di condizioni di illuminazione e di orientamento alla luce solare e sono molto meno sensibili agli ombreggianti parziali presenti negli impianti [4].

Le celle di Graetzel, anche chiamate DSSC (dye sensitized solar cells), allo stato attuale sono ancora comunque troppo poco efficienti per essere commercializzate competitivamente.

La loro fabbricazione è decisamente semplificata rispetto alla prima e seconda generazione fotovoltaica ed è ottenuta attraverso tecniche a "umido" (*spin coating, cast coating, ink-jet printing*) così come a "secco" (*evaporazione*

termica) [5].

Esse sono basate sulla sensibilizzazione di film mesoporosi nanocristallini di ossidi metallici da parte di luce visibile mediante l'adsorbimento di molecole di colorante [6,7].

Gli elementi base delle DSSC sono:

- un semiconduttore di tipo n con larga *energy gap* (anodo), depositato su un elettrodo trasparente conduttivo;
- uno strato di colorante (*dye*) ancorato chimicamente al semiconduttore;
- un materiale in grado di trasportare lacune, tipicamente un elettrolita composto da una coppia redox, in contatto col semiconduttore e con un elettrodo di platino (controlettrodo).

Il colorante, grazie all'assorbimento di fotoni, trasferisce al semiconduttore elettroni che vengono trasportati verso l'anodo della cella (o fotoelettrodo su cui è depositato il TiO₂), mentre le lacune che si creano nello stato fondamentale del cromoforo vengono riempite dalla specie ridotta dell'elettrolita, causando un flusso di buche verso il catodo (controlettrodo con il platino); avviene così la separazione delle cariche, che si possono ricombinare attraverso un circuito esterno, generando corrente elettrica.

L'efficienza complessiva della conversione dell'energia solare nelle DSSC è controllata da diversi processi, reazioni e fattori:

- ricombinazione degli elettroni nel semiconduttore con il cromoforo ossidato, o con la specie ossidata nell'elettrolita;
- tempo di vita dello stato eccitato del cromoforo;
- velocità del trasferimento di elettroni dalla specie ridotta dell'elettrolita al cromoforo;
- velocità di trasporto degli elettroni attraverso lo strato semiconduttore [8].

I fenomeni sopra elencati vanno controllati attraverso un'accurata scelta dei materiali costituenti le DSSC, in modo da incrementare la differenza di potenziale agli elettrodi, ridurre la *dark current* [8,9] (ovvero la corrente creata

dalla ricombinazione di elettroni e specie ossidate), aumentare la densità di corrente di corto circuito [10].

Una sfida che si delinea è quindi quella di trovare il giusto set di materiali per riuscire ad ottenere delle prestazioni sufficienti e poter diventare competitive con le altre tecnologie fotovoltaiche.

4.2 Fotosintesi e DSSC

La foglia rappresenta l'esempio migliore di cella solare, di un dispositivo in grado cioè di trasformare l'energia luminosa proveniente dal sole in una forma di energia più accessibile e facilmente accumulabile, dove ogni singolo elemento del processo è stato ottimizzato fino a raggiungere un grado di complessità e di efficienza ancora lontano per la nostra tecnologia.

Ciò nonostante, è possibile ricavare diversi suggerimenti dal meccanismo della fotosintesi.

Attraverso una serie di complesse reazioni, gli organismi fotosintetici sono capaci di trasformare l'energia luminosa in energia chimica, in una forma così stabile da poter essere immagazzinata e riutilizzata milioni di anni dopo (combustibili fossili).

Le reazioni che costituiscono il processo di fotosintesi avvengono in piccoli organelli noti come *cloroplasti* dove vengono generati portatori di carica (elettroni e protoni) che servono alla sintesi di carboidrati a partire da biossido di carbonio (l'ossigeno è 'solo' un sottoprodotto).

La fotosintesi avviene primariamente grazie alla luce raccolta da molecole di coloranti (pigmenti) disposti attorno a centri di reazione che agiscono essenzialmente da antenne per raccogliere la luce. L'assorbimento di un fotone da parte di una molecola-antenna eccita una molecola di colorante che acquisisce in questo l'energia necessaria a innescare il trasferimento di elettroni dall'acqua al NADP, tramite il quale avverrà in seguito la sintesi dei carboidrati. Sia il trasferimento di energia dal fotone ai centri di reazione che il trasporto degli elettroni dall'acqua al NADP, avvengono con un'efficienza altissima: misure accurate hanno dimostrato che, in condizioni ottimali, l'efficienza complessiva con cui le piante raccolgono la luce e la trasformano in energia

chimica è vicina al 90% [53].

Le celle DSSC, chiamate anche celle fotoelettrochimiche o celle di Graetzel, si ispirano concettualmente ai principi della fotosintesi: uno strato sottile di particelle nanometriche di ossido di titanio rimpiazza il NADP ed il biossido di carbonio come accettore di elettroni, mentre lo iodio in soluzione sostituisce l'acqua come fonte di elettroni.

4.3 Componenti delle DSSC

4.3.1 L'elettrodo semiconduttore



Il semiconduttore più utilizzato è il biossido di titanio, esso generalmente si presenta in commercio sottoforma di polvere cristallina incolore, tendente al bianco.

Il biossido di titanio si può trovare in tre forme: anatasio, rutilo e brookite. Per l'uso nelle DSSC il migliore risulta essere l'anatasio perché dà rendimenti più alti del rutilo; la

brookite è poco usata anche per i costi elevati di produzione [15].

Questo tipo di semiconduttore permette di sfruttare una grande superficie di interfaccia tra *dye* e titanio e tra *dye* ed elettrolita, in modo da favorire e velocizzare i trasferimenti di carica. L'ossido di titanio funge da contatto selettivo per il trasporto di elettroni dal colorante all'elettrodo trasparente [15]. Sono state realizzate anche celle con svariati altri materiali (ZnO, CdSe, CdS solo per citarne alcuni [16, 17]), ma il biossido di titanio è storicamente il primo e il più diffuso, esso è scelto per la sua stabilità e resistenza alla corrosione e perché non assorbe luce nello spettro di assorbimento del colorante (infatti, risulta bianco alla vista).

Si possono anche fare altre considerazioni sulla scelta delle caratteristiche dell'ossido di titanio: se il semiconduttore ha una grande superficie equivalente, molte molecole di colorante possono trovarsi ad una distanza tale da rendere impossibile il meccanismo all'interno della cella. Invece, se il semiconduttore fosse costituito da uno strato liscio, con un basso fattore di rugosità e quindi

una piccola superficie equivalente, minore sarebbe il numero di molecole di colorante che si troverebbero a una distanza ottimale (tutte le altre sarebbero troppo lontane). D'altra parte, bisogna cercare di avere una struttura cristallina nella quale la lunghezza del percorso medio di tutti gli elettroni non sia troppo alta, e quindi non bisogna avere una struttura di semiconduttore troppo frastagliata, il che limita le possibilità di ridurre le dimensioni dei grani e di aumentare troppo lo spessore dello strato.

Lo spessore dello strato di biossido di titanio non deve superare i 40–50nm [18], se ciò avviene, solo le molecole superficiali di colorante sono attive, ossia assorbono la luce. Inoltre, se lo strato è troppo spesso il trasporto di cariche elettroniche al contro elettrodo può essere troppo lento e presentare resistenze troppo elevate (Figura 1) [19, 20].

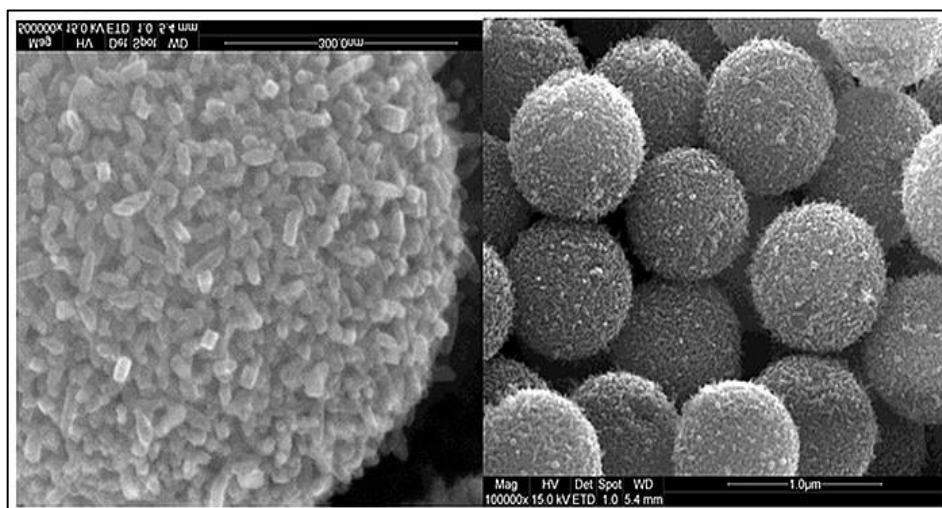


Figura 1. Film mesoporoso di particelle di TiO₂

<http://kjemi.no/selskapet/index.php?dok=hassel-lecture-2013>

Nella scelta dei materiali della cella bisogna tener presente che le loro molecole devono presentare degli orbitali con valori di energia opportuni in modo tale che il flusso degli elettroni possa avvenire senza troppa resistenza (e quindi senza troppa dissipazione di energia). Il biossido di titanio è scelto quindi per la sua stabilità alla corrosione e perché non assorbe luce nello spettro di lavoro del colorante [21].

4.3.2 Il colorante

Un colorante ideale deve assorbire la radiazione solare in tutto il suo intervallo

di lunghezze d'onda, che va da 300 nm a 2500 nm, anche se più di metà della potenza erogata dal sole cade tra i 400 nm e i 750 nm.

Allo scopo di assorbire il maggior numero di fotoni, si sono usati inizialmente dei complessi polipiridilici di rutenio, funzionalizzati con gruppi carbossilati o solfonati per essere adsorbiti sulla superficie del semiconduttore, che assorbono la radiazione elettromagnetica fino a 900 nm.

Il colorante esplica la sua funzione in due stadi: dapprima si ha l'eccitazione dello stesso dal suo stato fondamentale, poi avviene la separazione delle coppie elettroni-lacuna.

Durante l'eccitazione del *dye* si ha la promozione di elettroni in uno stato ad energia maggiore rispetto a quella dello stato fondamentale il quale sarà elettrone-deficiente; la differenza tra la popolazione degli stati e quella all'equilibrio fa sì che ci sia una differenza nei potenziali chimici (livelli di Fermi) di stato fondamentale ed eccitato [22].

La separazione delle cariche può avvenire mettendo a contatto con la specie assorbente due materiali che possano essere attraversati da un solo tipo di carica (elettroni o buche), e che blocchino il passaggio dell'altra; questo può avvenire perché il fenomeno di trasferimento di carica dipende sia dalla cinetica del processo, sia dalla sovrapposizione dei livelli energetici che vi partecipano. Pertanto, un materiale con banda di conduzione vicina in energia allo stato eccitato della specie assorbente sarà attraversato da elettroni piuttosto che da buche, mentre il trasporto di lacune sarà favorito se l'energia della banda è prossima a quella dello stato fondamentale [46-50].

L'efficienza nella conversione dell'energia solare dipende dalla quantità di elettroni che effettivamente attraversano il circuito esterno; l'intensità di questa corrente può essere determinata integrando l'efficienza di conversione dei fotoni incidenti in corrente (IPCE, *Incident Photon-to-Current Efficiency* [23]) con lo spettro solare secondo lo standard AM 1.5 (Capitolo 1), che tiene conto dell'inclinazione media dei raggi solari rispetto alla superficie terrestre.

Come coloranti si possono utilizzare tutti i tipi di coloranti che vengono adsorbiti nel TiO₂ e iniettano elettroni nel TiO₂.

La letteratura è ricca di informazioni sui coloranti, non solo di origine naturale, come la clorofilla e le antocianine, ma anche sintetici, come l'*N3*, o il "black dye"

(coloranti a base di rutenio) che presentano buone prestazioni [6, 24, 25, 26].

Molti studi sono stati eseguiti per stimare l'interazione del *dye* N3 con la superficie dell'anatase. La configurazione più probabile è rappresentata in Figura 2: il colorante è attaccato attraverso due dei suoi quattro gruppi carbossilici [25]. Un gruppo carbossilico lega due righe adiacenti di atomi di titanio attraverso coordinamento bi-dentato, oppure interagisce tramite legame a idrogeno con i gruppi idrossidi –OH presenti sulla superficie dell'anatase. Il legame fra *dye* e ossido causa una forte interazione elettronica fra il legante, sede del LUMO, e la banda di conduzione del titanio, consentendo una rapida iniezione degli elettroni nell'elettrodo [26].

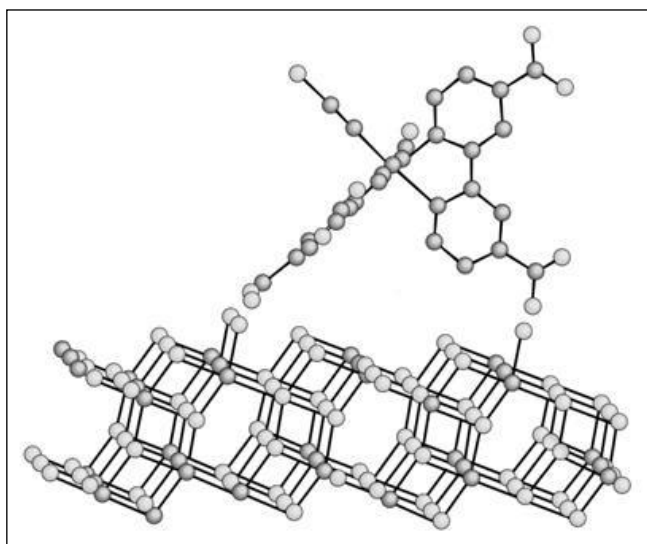


Figura 2. Ancoraggio del colorante N3 sulla superficie del biossido di titanio in fase di anatase

http://www.dieet.unipa.it/tfl/text/tesi%20assegnate/Di%20Bella_Mag.pdf

Altre strategie per ottenere *dye* efficienti consistono nell'uso di multistrati o miscele di coloranti diversi, per massimizzare l'assorbimento della radiazione sfruttando specie diverse. Per quanto riguarda i *dye multilayers*, risultati soddisfacenti non si sono ancora ottenuti, in quanto essi devono presentare pori e canali atti alla diffusione degli ioni dell'elettrolita, e quindi la facile aggregazione tra coloranti diversi va evitata [27]. I cosiddetti *dye cocktails* sono invece già stati sperimentati, soprattutto come miscele di porfirine e ftalocianati per estendere l'assorbimento a lunghezze d'onda più alte, ottenendo risultati incoraggianti perché gli assorbimenti delle due diverse molecole si sommano

[28].

Anche l'utilizzo di *quantum dots* come *sensitizers* per le DSSC sembra essere vantaggioso, perché le proprietà ottiche delle nanoparticelle possono essere modulate semplicemente variando le loro dimensioni; inoltre, il loro coefficiente di estinzione molare è molto alto, il che permetterebbe l'introduzione di film semiconduttori mesoporosi più sottili e quindi la diminuzione della corrente di ricombinazione e l'aumento di Voc; il problema di questi materiali è la corrosione fotocatalizzata a contatto con la maggior parte di elettroliti liquidi [29]. A tale proposito, notevoli sforzi sono rivolti allo studio di nuovi elettroliti.

4.3.3 Il catalizzatore

Un catalizzatore è una sostanza, fonte o dispositivo che interviene in una reazione chimica aumentandone la velocità ma rimanendo inalterato al termine della stessa.

L'aumento di velocità viene reso possibile grazie alla diminuzione dell'energia di attivazione (energia potenziale), che deve essere raggiunta per far sì che i reagenti evolvano poi spontaneamente verso il prodotto/i. L'effetto è tale da rendere possibili reazioni che in condizioni normali non procederebbero in maniera apprezzabile. Anche per il catalizzatore vale il discorso sul fattore di rugosità fatto per il semiconduttore: maggiore è la sua superficie equivalente, maggiore è il rendimento della cella. Nella letteratura sono stati trovati principalmente due materiali utilizzati come catalizzatori: il platino e il carbonio [41]. Per questo studio è stato utilizzato come catalizzatore il platino (Capitolo 6, paragrafo 6.1).

4.3.4 La soluzione elettrolitica

L'elettrolita è una sostanza che deve ridurre il *dye* ossidato prima che esso si ricombini con l'elettrone ceduto al semiconduttore, e inoltre non deve esso stesso interagire con le cariche trasportate nell'anodo. Le celle di Graetzel più efficienti si sono ottenute, come spiegato precedentemente, utilizzando la coppia I³-/I⁻ in soluzione; le alte prestazioni sono da attribuire a una buona efficienza nel rigenerare il *dye* e in un lentissimo trasferimento di carica con TiO₂; ad esempio, con il *dye* N3 la rigenerazione è quantitativa [25].

Le soluzioni acquose di elettroliti (*soluzioni elettrolitiche*), grazie al fatto che

questi si dissociano in ioni, conducono la corrente elettrica. Particolarmente interessante risulta la determinazione della relazione esistente tra la concentrazione della soluzione elettrolitica e l'intensità della corrente elettrica che attraversa la soluzione [30].

La coppia redox presente nell'elettrolita ha il compito di rigenerare lo stato fondamentale del colorante e di trasportare buche all'elettrodo non in contatto con il semiconduttore.

Il potenziale di ossidoriduzione deve essere tale da velocizzare il più possibile la riduzione del *dye* ossidato, in modo da evitare ricombinazioni con altri componenti della cella che non portano alla produzione di corrente [31].

Inoltre, la soluzione non deve assorbire in maniera rilevante nello stesso intervallo di lunghezze d'onda in cui assorbe il colorante, per non limitare l'efficienza della cella, e il solvente non deve causare desorbimento del colorante dal semiconduttore, permettendo allo stesso tempo una veloce diffusione dei portatori di carica [31].

Esistono due tipologie di questi materiali: elettroliti a stato quasi-solido e a stato solido [32].

Elettroliti a stato quasi-solido possono essere gel polimerici ionici, liquidi ionici o cristalli plastici, che hanno la caratteristica di contenere il solvente negli spazi tra nanoparticelle (solitamente di silice) o in una matrice polimerica (come polietilene ossido), per rallentare l'evaporazione [15, 32].

Questi materiali fungono da canali attraverso i quali si muovono le specie I_3^-/I^- . Col metodo sol-gel e utilizzando SiO_2 per formare il gel, si sono ottenute DSSC con l'efficienza del 4% sotto un'illuminazione di 96 mW/cm^2 [33].

I liquidi ionici sono stabili sia chimicamente sia termicamente, e non sono infiammabili; un sistema binario di questo tipo, composto da ioduro di 1-propil-3-metilimidazolo (PMII) e un sale di tricianometano e 1-etil-3-metilimidazolo (EMITCM), ha permesso di ottenere una cella con efficienza del 7,4% [34].

Anche cristalli liquidi ionici sono stati utilizzati come conduttori ionici nelle DSSC, poiché essi fungono da percorsi *self-assembled* per I_3^- e I^- [35].

Tuttavia gli elettroliti a stato quasi-solido non eliminano completamente il problema dell'evaporazione del solvente, e la loro efficienza cala nel tempo; inoltre, i gel sono instabili termodinamicamente [34, 35].

Questi problemi vengono risolti dagli elettroliti a stato solido, ovvero materiali

solidi in grado di trasportare lacune (HTM, hole transport materials [36]). Gli HTM sono usualmente materiali di tipo p in cui le buche possiedono grande mobilità, ad esempio CuI o CuSCN; le cariche si muovono per trasporto elettronico, diversamente da quanto accade per gli elettroliti liquidi.

La cristallizzazione degli HTM è un fattore importante che determina il riempimento dei pori dell'anodo, e la crescita eccessiva dei cristalliti va evitata; a questo scopo dei sali fusi vengono utilizzati come inibitori della crescita, migliorando notevolmente le prestazioni della cella dall'1% al 4%. Anche alcuni solidi molecolari organici e polimeri conduttori hanno proprietà analoghe agli HTM [33,36].

Polimeri conduttori come il polipirrolo, il politiofene, la polianilina sono stati utilizzati nella preparazione delle celle di Graetzel, mostrando però una scarsa adesione con il semiconduttore [37].

A differenza di quanto avviene in un elettrolita liquido, in questi casi il trasporto delle cariche è elettronico, non ionico.

Come già citato, la composizione chimica dell'elettrolita influisce sulla differenza di potenziale tra gli elettrodi a circuito aperto (V_{oc}), che è la differenza tra il livello di Fermi del semiconduttore e il potenziale di ossidoriduzione della coppia redox (Capitolo 2): infatti, specie che non partecipano alla conversione della luce, quali ioni Li^+ o protoni, possono venire adsorbite sulla superficie del semiconduttore e far diminuire il livello di Fermi, abbassando V_{oc} ma incrementando l'efficienza dell'iniezione di cariche [40].

Un problema importante legato all'uso di elettroliti liquidi è quello di contenere soluzioni di questo tipo, che corrodono l'elettrodo e devono essere sigillate per evitare perdita del liquido o evaporazione del solvente.

4.3.5 Additivi nelle soluzioni elettrolitiche

In aggiunta alla coppia redox, possono essere inseriti all'interno delle soluzioni elettrolitiche vari additivi. Gli additivi giocano un ruolo importante negli elettroliti nell'aumentare i parametri delle DSSC [54]. La posizione della CB (*conduction band*) nel TiO_2 dipende fortemente dai carichi di superficie e dall'assorbimento di molecole dipolari [54]. Si suppone che gli additivi negli elettroliti vengano

assorbiti dalla superficie del TiO_2 , questo effetto della CB nel TiO_2 è associato fortemente con la fotocorrente e il fotovoltaggio.

Quindi, l'introduzione di additivi all'interno degli elettrolitici liquidi è una strategia per tentare di aumentare le performance delle DSSC. Due tipi di additivi sono tipicamente impiegati negli elettroliti liquidi delle DSSC. Una classe dei più comunemente utilizzati incorpora 12 specifici cationi, come per esempio cationi alcali o cationi guanidina, i quali hanno il compito di aumentare la fotocorrente di corto circuito (I_{sc}) [55,56,57,58].

L'assorbimento di cationi specifici dell'elettrolita sulla superficie del TiO_2 potrebbe slittare il CB del TiO_2 verso un potenziale più positivo, questo ha un effetto sulle dinamiche di iniezione degli elettroni nello stato delle molecole di *dye* eccitate.

Composti eterociclici contenenti Nitrogeno, come ad esempio la 4-*tert*-butylpyridine (4-TBP) sono un'altra classe di composti che vengono utilizzati frequentemente come additivi all'interno delle DSSC, vengono utilizzati soprattutto per aumentare la Voc. In contrasto con i cationi specifici, basi di Lewis, come 4-TBP, sono invece utilizzati per deprotonare, la superficie del TiO_2 , questo causa uno shift verso il CB del TiO_2 . L'effetto della 4-TBP è stato ampiamente investigato per molti anni e molti meccanismi sono stati compresi [57,58]. E' stato notato un forte incremento della Voc grazie all'introduzione della 4-TBP, questo può essere attribuito a entrambi gli arresti della dark current all'interfaccia TiO_2 /elettrolita o allo shift del CB nel film di TiO_2 , o entrambe le combinazioni.

Analoghi della Piridina, derivati di *N*-alkylbenzimidazole, sono stati ampiamente utilizzati nei liquidi elettrolitici, in particolare IL-based electrolytes [59,60,61], i derivati di *N*-alkylbenzimidazole hanno un simile effetto a quello ottenuto con 4-TBP.

Durante questo studio, come si può notare dalla tabella 4, sono stati impiegati due tipi di additivi:

- TBP (Terbutylpyridina)(Figura 3);
- Py (Pyridina) (Figura 4):

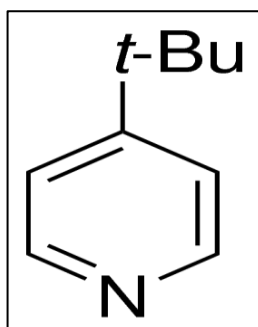


Figura 3. Struttura molecolare TBP

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/142379?lang=it®ion=IT>

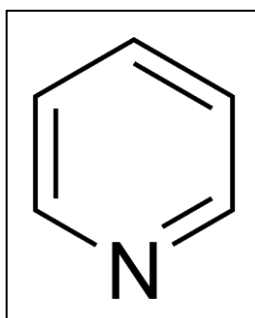


Figura 4. Struttura molecolare Py

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/48/Pyridine_structure.png

4.4 Funzionamento della cella DSSC

Il meccanismo di funzionamento di una DSSC è stato oggetto per molti anni di numerosi studi [46], mediante i quali è stato possibile comprendere i principi chimici e fisici che stanno alla base di tale tecnologia al fine di migliorarne le prestazioni.

Inizialmente non fu facile comprendere il funzionamento delle DSSC perché fino al 1991 il concetto principale sul quale si basava il fotovoltaico prevedeva l'impiego di semiconduttori caratterizzati da un elevato grado di purezza, nei quali è il campo elettrico di built-in (Capitolo 3, paragrafo 3.2), responsabile della separazione della coppia elettrone-lacuna foto generata. Una DSSC, al contrario, non presenta al suo interno tale campo elettrico, inoltre anche i materiali impiegati non necessitano di elevati gradi di purezza.

Dopo anni di ricerche, in cui ci si è resi conto della grande complessità chimica che caratterizza una DSSC, sono stati recentemente proposti diversi studi in grado di spiegare in maniera esaustiva il funzionamento di tale tipologia di

celle^[46-52].

Alla base del loro funzionamento vi sono numerose reazioni che avvengono all'interfaccia $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{elettrolita}$, e tali interazioni dipendono a loro volta anche da variabili esterne quali irraggiamento solare, temperatura e condizioni operative del dispositivo ^[49].

Tali reazioni, sono rappresentate schematicamente nella Figura 5 e verranno successivamente descritte.

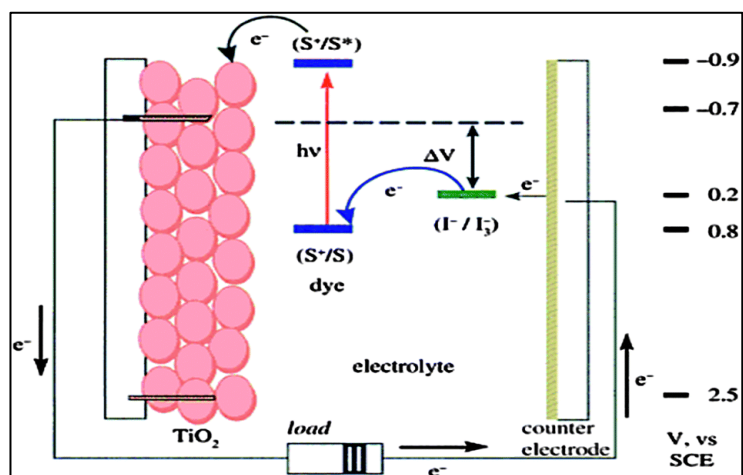


Figura 5. Rappresentazione schematica dei processi fondamentali che avvengono in una DSSC.

Fonte:http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/ArticleImage/2014/TA/c3ta13374e/c3ta13374e-f2_hi-res.gif

Come in tutti i dispositivi fotovoltaici anche nelle DSSC la corrente elettrica è dovuta alla formazione di una differenza di potenziale, indotta dalla luce, tra due elettrodi, e la conversione dell'energia passa attraverso due fasi: inizialmente si ha l'eccitazione del materiale assorbente (*dye*), che è seguita dalla separazione delle cariche e successivamente avviene la loro migrazione agli elettrodi. Quando la cella è in funzione, la luce solare entra attraverso l'elettrodo trasparente superiore irradiando il colorante depositato sulla superficie di TiO_2 . I fotoni con energia sufficiente inducono un salto energetico degli elettroni del colorante allo stato fondamentale verso lo stato eccitato. Quest'ultimo passa quindi dallo stato energetico fondamentale (S) ad uno stato energetico eccitato (S^*) (eq. 4.1):

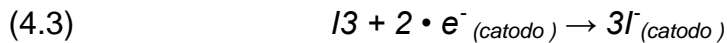


dove $h\nu$ rappresenta l'energia del fotone incidente.

L'eccitazione del colorante adsorbito sul semiconduttore porta all'iniezione di elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore, con conseguente ossidazione del dye (S^*) (eq. 4.2):



Una volta iniettati sulla BC gli elettroni si muovono mediante un gradiente di diffusione chimica verso l'anodo, per poi raggiungere il contro-elettrodo attraverso il carico esterno. Contemporaneamente, la molecola di colorante ossidata in seguito alla cessione di un elettrone al semiconduttore, tenderebbe a decomporsi in poco tempo: le capacità foto-catalitiche del TiO_2 indurrebbero infatti una rapida degradazione della molecola del colorante se non le venisse fornito un altro elettrone. All'interno della cella è quindi necessaria la presenza di una soluzione elettrolitica, in genere costituita da una coppia redox I^-/I_3^- : il dye recupera l'elettrone strappandolo allo ione ioduro (I^-) e ossidandolo in triioduro (I_3) (eq 4.3):



Il triioduro, dopo la rigenerazione del dye, si trova in uno stato ossidato: per recuperare l'elettrone mancante tale ione diffonde per una breve distanza ($<50 \mu m$) attraverso il circuito ideale della cella, dove al contro-elettrodo avviene la reintroduzione degli elettroni permettendo la rigenerazione dello ione I^- (eq. 4.4):



Al fine di facilitare tale trasferimento elettronico alla soluzione elettrolitica è necessaria la presenza di un catalizzatore depositato sul contro-elettrodo (CE). I migliori risultati in termini di prestazioni e stabilità dei dispositivi DSSC sono stati ottenuti depositando un film sottile di platino sul CE: utilizzando tale catalizzatore è possibile infatti ottenere un valore di resistenza al trasferimento di carica minore di $1 \text{ cm}^2_{[47]}$. I processi appena descritti concorrono in maniera

positiva alla formazione di fotocorrente e più in generale al buon funzionamento della cella. Accanto ad essi ve ne sono tuttavia altri, definiti *meccanismi ricombinativi*, vale a dire processi in cui gli elettroni, invece di seguire i meccanismi visti in precedenza, seguono altri percorsi che determinano una diminuzione delle prestazioni della cella [48].

In sintesi sono:

- il *dye* in seguito all'assorbimento della radiazione elettromagnetica, tenderà rimanere nello stato eccitato per un tempo molto limitato prima di decadere allo stato energetico fondamentale. Se quindi il tempo dello stato eccitato del *dye* inferiore al tempo necessario all'iniezione degli elettroni nel TiO_2 avverrà (eq 4.5):



- ricombinazione tra gli elettroni del TiO_2 e *dye* ossidato (eq. 4.6):



ricombinazione degli elettroni dal TiO_2 all'elettrolita (eq. 4.7):



I processi appena descritti sono alla base del funzionamento di una DSSC, ognuno dei quali è caratterizzato da una propria costante cinetica. Oltre alla cinetica è necessario tuttavia tenere conto anche del fatto che tali processi avvengono solo in determinate condizioni energetiche, vale a dire che i materiali che compongono una cella devono presentare dei livelli energetici ottimali e tali da permettere il corretto funzionamento del dispositivo.

A seguire vi è una rapida descrizione dei due aspetti: energetico e cinetico.

Aspetti energetici

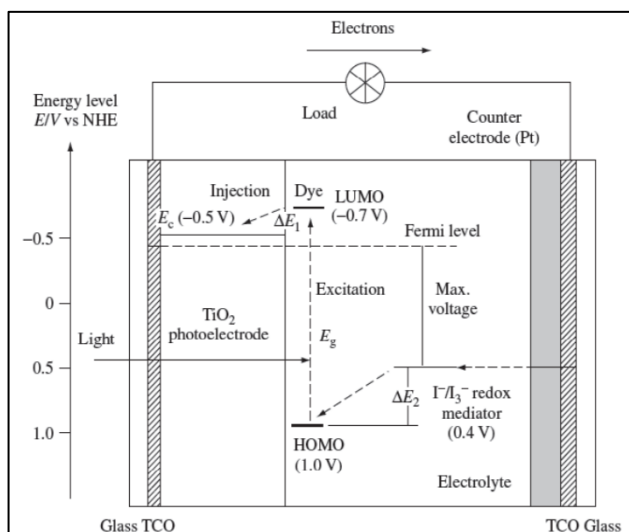


Figura 6. Livelli energetici componenti DSSC. Fonte: [50]

La Figura 6 mostra il posizionamento dei livelli energetici riferiti al sistema TiO₂/dye/elettrolita. Nel caso del TiO₂, il potenziale elettrochimico è rappresentato dall'energia del livello di Fermi (E_f). In questo caso il livello di Fermi, che rappresenta l'ultimo livello energetico popolabile, si colloca nel band-gap (tra la banda di valenza e quella di conduzione); tuttavia quando la cella viene esposta alla radiazione solare si verifica un accumulo di elettroni nel TiO₂ che determina uno spostamento di E_f verso la banda di conduzione del semiconduttore. Invece nel caso di soluzione elettrolitiche è costituito dal potenziale redox (potenziale diossido-riduzione). Affinché sia possibile la separazione di carica e l'iniezione dell'elettrone dallo stato energetico eccitato del dye in seguito all'assorbimento di un fotone (Eq. 4.2), è necessario che il livello energetico dello stato eccitato del dye sia maggiore rispetto a quello della BC del TiO₂. Allo stesso modo la rigenerazione del dye in seguito alla cessione dell'elettrone al TiO₂ (Eq. 4.4) da parte dell'elettrolita necessita che il livello energetico di S^+ sia inferiore rispetto al potenza della coppia redox del mediatore elettrolitico I^-/I_3^- . Quindi la separazione di carica in una DSSC può venire considerata un processo redox cascata costituito da due fasi:

- l'iniezione di elettroni al TiO₂;
- la concomitante ossidazione (sottrazione di elettroni) dell'elettrolita.

Le prestazioni di una DSSC sono determinate per cui dall'esatta sovrapposizione dei seguenti livelli energetici:

- LUMO del dye;
- HOMO del dye;
- Livello di Fermi del TiO_2 ;
- Potenziale redox del mediatore elettrolitico I^-/I_3^- .

Quindi un aspetto di cui è necessario tenere conto è che il gap energetico tra il LUMO del dye e la BC del TiO_2 (rappresentato con ΔE_1 in Figura 6) deve essere tale da permettere una efficiente iniezione di elettroni, allo stesso modo la differenza di energia tra il potenziale redox della coppia I^-/I_3^- e l'HOMO del dye (ΔE_2 Figura 6) deve essere sufficiente da costituire la driving force per una efficace rigenerazione del colorante. Per ottenere reazioni di trasferimento elettronico efficienti è necessario che ΔE presentino valori di circa 200 mV [46]. Le differenze nei livelli energetici sono determinanti anche per quanto riguarda le prestazioni della cella, in quanto responsabili della V_{oc} e della J_{sc} :

- Minore gap energetico HOMO-LUMO del dye (E_g) → maggiore il numero di bande hanno frequenze tali da permetter l'eccitazione del dye → maggiore J_{sc} ;
- Maggiore gap energetico fra livello Fermi del TiO_2 e il potenziale redox I^-/I_3^- → maggiore V_{oc} ;
- $\text{LUMO}_{(dye)} > E_c$ del $\text{BC}_{(\text{TiO}_2)}$ → maggiore J_{sc} ;
- Potenziale elettrochimico dye > potenziale redox elettrolita → maggiore J_{sc} .

Aspetti cinetici

Affinché una DSSC abbia efficienze elevate è necessario che le reazioni

favorevoli alla creazione del flusso elettronico avvengano in un tempo inferiore rispetto ai processi di ricombinazione precedentemente descritti. In seguito verranno brevemente illustrati alcuni casi:

1. Diminuzione $E_c \rightarrow$ aumento $\Delta E_1 \rightarrow$ migliore efficienza iniezione elettronica \rightarrow diminuzione V_{oc} (es. il colorante organico di sintesi N719 maggiormente usato, ha una E_c più alta, quindi una efficienza di iniezione elettronica meno efficiente, ma maggiore V_{oc} rispetto al colorante N3 che ha invece un E_c più basso).
2. La rigenerazione del *dye* compete con la ricombinazione degli elettroni iniettati sulla BC con il *dye* ossidato. La cinetica della rigenerazione del *dye* dipende:
 - dal ΔE che a sua volta influenza la V_{oc} [50,52];
 - dalla concentrazione delle specie ioniche [52];
 - dal solvente con il quale preparare la soluzione elettrolitica (quelli poco viscosi sono migliori in quanto le specie ioniche hanno elevati coefficienti di diffusione);
 - dalla composizione dell'elettrolita (es. maggior presenza di cationi \rightarrow cinetica di rigenerazione più efficiente);

4.5. Stabilità dei dispositivi fotovoltaici

La stabilità a lungo termine di un dispositivo fotovoltaico è uno dei punti cruciali per il suo utilizzo a livello commerciale.

Per quanto riguarda i moduli per le applicazioni all'aperto, devono avere una durata di 20 anni senza un calo significativo dell'efficienza di conversione fotovoltaica. Tuttavia, i requisiti di stabilità dipendono in gran parte dall'area di applicazione dei dispositivi fotovoltaici. Le celle solari per il mercato a bassa potenza devono essere stabili per un periodo di tempo adeguato alle condizioni operative desiderate [30,32].

Nel caso della cella solare *dye* ci sono diverse potenziali fonti di instabilità, le componenti più importanti per la buona qualità in termini di tempi di vita sono la tintura, l'elettrolita e la coppia redox. Il colorante e lo iodio devono essere

sottoposti a oltre 100 milioni di cicli eccitazione / ossidazione / riduzione senza subire degradazione [27].

Le costanti di velocità per l'iniezione di carica e la riduzione dello ioduro sono almeno 109 volte superiori alle costanti di velocità per la degradazione dello stato eccitato ed ossidato [12,19,27]. Il sensibilizzante deve essere in grado di sottoporsi a circa un miliardo di cicli senza degrado significativo. Reazioni collaterali come la sensibilizzazione di ossigeno devono essere efficacemente soppresse grazie all'iniezione di elettroni ultraveloci in TiO_2 .

Dopo 6000 ore a pieno sole, corrispondenti a circa sette anni di esposizione alla luce al di fuori dell'Europa centrale, non c'è stata nessuna perdita di trasformazione delle specie chimiche di tri-ioduro e il colorante è rimasto immutato [2].

Il riscaldamento di una cella solare a 70°C per 1000 ore non ha pregiudicato il rendimento di conversione, il che indica una buona stabilità chimica [2,3].

Queste prove preliminari di stabilità sono incoraggianti per quanto riguarda l'uso di queste celle solari per applicazioni all'aperto. Tuttavia, test più sofisticati che tengono conto delle condizioni di esercizio all'aria aperta, come il ciclismo termico e l'esposizione a umidità, sono necessari per valutare la stabilità e l'affidabilità di interi moduli solari a coloranti per un periodo di 20 anni [43].

Attualmente è in corso un progetto europeo, Joule (JOR3-CT98-0261), mirato alla valutazione di stabilità ed efficienza per le applicazioni all'aperto [45].

Negli ultimi anni gli sforzi per portare le celle di Graetzel all'altezza delle celle fotovoltaiche più performanti sono stati tanti, ed hanno condotto alla scoperta di materiali con proprietà e caratteristiche adatte al loro utilizzo in questi dispositivi: nuove strutture per l'anodo, che facilitino il trasporto degli elettroni, dye assorbenti la maggior parte della radiazione solare per massimizzare la conversione di energia, elettroliti solidi o quasi - solidi per semplificare la preparazione delle celle e che facilitino il trasporto di buche al controlettrodo.

Tuttavia, la DSSC più efficiente è ancora quella ottenuta nei primi anni dello sviluppo di questa tecnologia, con un anodo mesoporoso disordinato, coloranti costituiti da complessi di rutenio ed elettrolita liquido con la coppia I^-/I_3^- in soluzione, in una cella di Graetzel ci sono molti componenti, che, andrebbero ottimizzati singolarmente per migliorarne la compatibilità tra i vari materiali, cercando le combinazioni che danno le prestazioni migliori [47,49,50].

Questo obiettivo va raggiunto osservando sperimentalmente, caso per caso, il comportamento dei nuovi dispositivi preparati, per ottenere l'esperienza necessaria a massimizzarne l'efficienza.

4.6 Vantaggi e stato dell'arte della tecnologia DSSC

Le celle DSSC, come tutte le celle a base parzialmente o completamente organica, possono essere dei dispositivi flessibili, pieghevoli, leggeri e portatili (Figura 7).

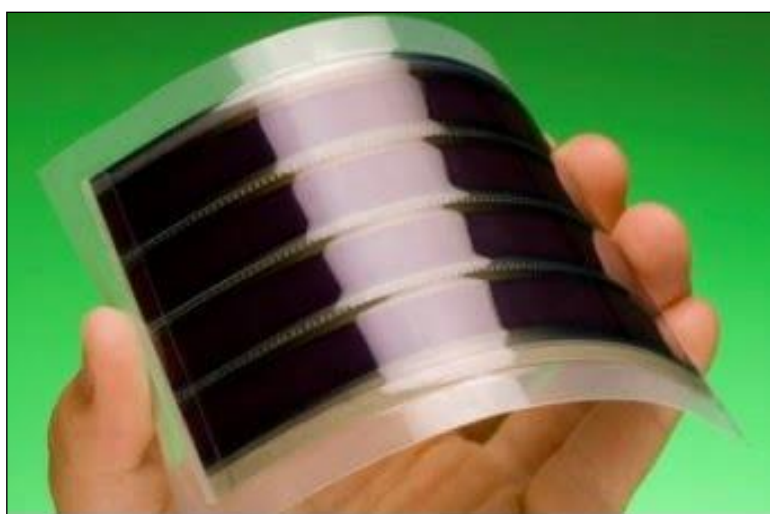


Figura 7. Cella di Graetzel flessibile

<http://www.qualenergia.it/articoli/20130724-efficienza-fotovoltaico-il-colorante-organico-raggiunge-il-silicio>

I materiali costituenti tali dispositivi sono economici, riciclabili, facilmente reperibili e preparabili, al contrario dei wafer di silicio la cui limitata disponibilità è alla base delle scarse possibilità di una riduzione futura dei costi.

Le celle DSSC vengono costruite, come vedremo in seguito, attraverso delle procedure che eliminano gli alti costi di produzione riscontrati nelle altre generazioni e l'impatto ambientale caratteristico dell'industria del silicio.

Inoltre i relativi moduli consentono, grazie alla loro produzione nelle più svariate forme, colori e dimensioni, una naturale adattabilità ad ogni specifica esigenza di integrazione negli edifici, tutelandone il contesto locale e paesaggistico [42].

L'efficienza di una cella solare sensibilizzata con colorante può superare l'11% in condizioni standard, ed è pertanto analoga a quella di una cella in silicio

amorfo. Inoltre, la sua realizzazione ha basso costo poiché l'assemblaggio è semplice e i materiali utilizzati sono, a parte il rutenio di cui bastano $10-7\text{mol/cm}^2$, economici e abbondanti (si può però ragionevolmente sperare nella realizzazione di coloranti organici egualmente efficienti e molto più economici). Il costo di produzione per una cella che presenta un'efficienza del 10% è stimato essere < di 1 $\$/\text{Wp}$, contro gli oltre 2 $\$/\text{Wp}$ del silicio^[43].

Le DSSC, una volta terminato il loro ciclo di vita risultano essere eco-compatibili con l'ambiente, quindi non ci sono problemi di smaltimento; basso è infatti il contenuto inquinante, poiché diossido di titanio e ioduro non sono tossici e buona è la riciclabilità: basta lavare l'elettrodo con opportune soluzioni o scaldarlo per poterlo riutilizzare in una nuova cella. Alcuni solventi, come l'acetonitrile, e coloranti (cumarina) non sono però innocui, mentre altri devono ancora essere testati a fondo (N3).

Le DSSC nascono con una certa colorazione, grazie al sensibilizzante, cosa che teoricamente amplia il loro ambito d'applicazione a finestre fotovoltaiche o elementi architettonici di decoro, mentre grande versatilità promettono le DSSC flessibili su plastica^[44]. Nonostante tutto questo, i pochi pannelli fotovoltaici con DSSC classiche oggi disponibili in commercio sono campioni dimostrativi di Dyesol e Solaronix (aziende che ci ha fornito i materiali per la realizzazione in laboratorio delle celle) con dimensioni massime $30\text{cm}\cdot 30\text{cm}$ e costo superiore a $7000\text{€}/\text{m}^2$.

Un modulo di DSSC è meno efficiente e costa molto più delle singole celle costituenti, a causa di diversi fattori quali ^[43,44]:

- l'approccio modulare, che naturalmente è fondamentale per costruire dispositivi con superfici superiori alla decina di centimetri quadri;
- come già detto in precedenza, la coppia redox contenuta nell'elettrolita è in grado di disciogliere materiali metallici: conduttori canonici come rame o argento non funzionano o devono essere protetti con materiali sigillanti. A ciò va aggiunta la già citata necessità di sigillare ermeticamente e attentamente sia le celle sia il modulo per evitare cospicue perdite di solvente volatile;
- il tempo di vita, affinché la commercializzazione sia praticabile è necessario assicurare lungo tempo di vita a celle e moduli.

A tal proposito la stabilità fisica e chimica dei singoli componenti e di interi prototipi è stata investigata in dettaglio. Per quanto riguarda i componenti non assemblati, la decarbossilazione dell'N3 avviene sopra i 180°C e si distacca dall'elettrodo poco oltre i 200°C [25].

La stabilità di elettrodo e contro elettrodo è ragionevolmente assicurata, ma si deve fare attenzione alle reazioni chimico-fisiche del solvente nell'elettrolita, la cui affidabilità va vagliata caso per caso.

Pertanto le parti più delicate di una DSSC classica sono solvente (tossicità, corrosione, volatilità) e colorante, il cui numero di cicli eccitazione-iniezione-rigenerazione (detti "catalitici") influenza direttamente il tempo di vita del dispositivo. La stabilità complessiva di tali dispositivi aumenta in condizioni relativamente favorevoli quali, bassa umidità, temperature inferiori a 50°C e con l'utilizzo, fondamentale, di filtri UV. Infatti, celle e moduli sotto irraggiamento ultravioletto divengono inutilizzabili in pochi mesi, ciò è principalmente dovuto al fatto che radiazione a lunghezza d'onda inferiore a 388nm è in grado di eccitare transizioni elettroniche nell'anatase da banda di conduzione a banda di valenza. La presenza di ulteriori portatori fotoeccitati disturba il delicato meccanismo di funzionamento.

Inoltre i solventi organici utilizzati nella soluzione elettrolitica possono catturare buche dalla banda di valenza, realizzando un composto in grado di interagire con gli ioni I^-/I^{3-} il risultato di quest'ultima reazione viene adsorbito dalla superficie di diossido di titanio, e favorisce il de-adsorbimento del dye. Ciò comporta, inoltre, una diminuzione degli ioni redox disponibili: ulteriore ostacolo al funzionamento della cella.

Allo stato attuale, le celle DSSC sono ancora troppo poco efficienti per essere commercializzate competitivamente. Una sfida che si delinea è dunque quella di trovare il giusto set di materiali per ottenere delle prestazioni accettabili (G24i).

Bibliografia

- [1] LIBRO “Il nuovo fotovoltaico”, M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, D. Flaccovio, **2002**, Editore Facili.
- [2] LIBRO “Esperimenti Fotovoltaici”, L. Sciamanna, **2009**, Editore Sandit.
- [3] “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films” O reagan, M. Graetzel, **1991**, Nature, Vol. 353, pp. 737-740.
- [4] “Celle fotovoltaiche Graetzel”
http://tesi.cab.unipd.it/27616/1/Celle_Di_Graetzel__Prototipi_e_modellazione.pdf.
- [5] “*Inkjet Printing for Materials and Devices*”, P. Calvert, **2001**, Chem. Mater., Vol. 13, n° 10, pp. 3299-3305.
- [6] “*Dye-sensitized solar cells*”, M. Graetzel, **2003**, Nature, Vol. 4, n° 9, pp. 145-153.
- [7] “*Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*”, P. Chen, M. Graetzel, J Yum, ChemSusChem, **2008**, Vol. 1, n° 8 e 9, pp. 699-707.
- [8] “*Electrons in nanostructured TiO_2 solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties*”, A. J. Frank, N. Kopidakis, J. Lageemat, Coordination Chemistry Reviews, **2004**, Vol. 248, n°13-14 , pp. 1165-1179.
- [9] “*Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*”, W. Shockley, A. J. Quiesser, Appl. Phys. Lett., **1961**, Vol. 32, n° 510.
- [10] “*Control of dark current in photoelectrochemical and dye-sensitized solar cells*”, S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Pechy, U. Bach, **2005**, Chemical Communication, Vol. 34, pp. 4351-4353.
- [11] “*A study on the electron transport properties of TiO_2 electrodes in dye-sensitized solar cells*”, K. Lee, V. Suryanarayanan, K. Ho, **2007**, Solar Energy Materials and Solar Cells , Vol. 91, n° 15-19, pp. 1416-1420.
- [12] http://tesi.cab.unipd.it/35055/1/Tesi_Donanzan_DSC.pdf.
- [13] “*Highly Efficient and Thermally Stable Organic Sensitizers for Solvent-Free Dye-Sensitized Solar Cells*”, H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M. S. Kang, M. Graetzel, **2007**, Angewandte Chemie, Vol. 120, n° 2, pp. 333-336.

- [14] *“Electron and Hole Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells: Influencing Factors and Systematic Trends”*, S. Meng, E. Kaxiras, **2010**, ACS Publication, Vol. 10, n° 4, pp. 1238-1247.
- [15] *“Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies”*, U. Bach, D. Lupo, P. Compte, E. Moser, M. Graetzel, **1998**, Nature, Vol. 395, pp. 583-585.
- [16] *“Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters”*, P. V. Kamat, **2008**, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 112, n° 48, pp. 18737–18753.
- [17] *“Double-Sided CdS and CdSe Quantum Dot Co-Sensitized ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Hydrogen Generation”*, G. Wang, X. Yang, F. Quian, J. Z. Zhang, Y. Li, **2010**, NanoLetters, Vol. 10, n° 3, pp. 1088-1092.
- [18] “Energia Solare”
http://www.pianetachimica.it/didattica/documenti/Cella_Gratzel.pdf.
- [19] *“Nanostructured Photosystems for the Generation of Electricity and Fuels from Sunlight”*, M. Graetzel, **2013**, Nature, Vol. 334, pp. 629-634.
- [20] *“Photon Harvesting and Charge Carrier Collection in Mesoscopic Light Energy Conversion Systems”*, M. Graetzel, **2010**, Vol. 335, pp. 7377-7386.
- [21] *“Dye-Sensitized Solar Cells Employing a Single Film of Mesoporous TiO₂ Beads Achieve Power Conversion Efficiencies Over 10%”* F. Sauvage, D. Chen, P. Comte, F. Huang, L.-P. Heiniger, Y.-B. Cheng, R.A. Caruso, M. Graetzel, **2010**, ACS-Nano 4, n° 8, 4420-4425.
- [22] *“Photoelectrochemical cells”*, M. Grätzel, O'Reagan, Nature, **2001**, Vol. 414, pp. 338-344.
- [23] “IPCE (Incident photon-to-current efficiency) measurement apparatus”
http://www.peccell.com/pdf/PEC-S20_E.pdf.
- [24] *“High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes”*, T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, **2004**, JACS, Vol. 126, n° 39, pp. 12218-12219.
- [25] *“Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells”*, M. Graetzel, **2004**, Journal of Photoelectrochemical and Photobiology, Vol. 164, n° 1-3, pp. 3-14.

- [26] “*Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells*”, T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, **2004**, Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 164, n° 1–3, pp. 29–32.
- [27] “*TiO₂-Coated Multilayered SnO₂ Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells*”, J. Qiang, P. Liu, Y. Xiao, Y. Jiang, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, **2009**, Advanced Materials, Vol. 21, n° 36, pp. 3663-3667.
- [28] “*Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers*”, S. Mattew, A. Yella, P. Gao, R. Baker, B. F. E. Curchod, N. Astani, I. Tavernelli, M. Graetzel, **2014**, Nature Chemisrty, Vol. 6, pp. 242-247.
- [29] “*Quantum dot solar cells*”, J. Nozik, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures , **2002**, Vol. 14, n° 1-4, pp. 115-120.
- [30] “*Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%*”, Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Koimya, Y. Waranabe, N. Koide, L. Han, **2006**, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, n°2, pp. 24-28.
- [31] “*Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*”, H. J. Snaith, Advanced Materilas, **2007**, Vol. 19, n°20, pp. 3187-3200.
- [32] “*Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*”, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Graetzel, **2003**, J. Am. Chem. Soc, Vol. 125, n° 5, pp. 1166-1167.
- [33] “*Solid-State Composite Electrolyte Lil/3-Hydroxypropionitrile/SiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells*”, H. Wang, Z. Wang, H. Li, B. Xue, Q. Meng, L. Chen, **2005**, J. Am. Chem. Soc, Vol. 127, n°17, pp. 6394-6401.
- [34] “*High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts*”, Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zacherudding, M. Graetzel, **2008**, Nature Materials, Vol. 7, pp. 626-630.
- [35] “*Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Imidazolium-Type Ionic Liquid Crystal Systems as Effective Electrolytes*”, N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, **2007**, J. Phys. Chem, Vol. 111, n° 18, pp. 4763-4769.
- [36] “*Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells*”, N. Robertson, **2006**, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 45, n° 15, pp. 2338–2345.

[37] "Use of Ionic Liquids for π -Conjugated Polymer Electrochemical Devices", W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Matters, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, **2002**, Science, Vol. 247, n°5583, pp. 983-987.

[38] "Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor", F. F. Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, **2009**, J. Am. Chem. Soc., Vol. 131, n° 2, pp. 558-562.

[39] "Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance", I. K. Ding, N. Tetreault, G. Brillet, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosental, F. Sauvage, M. Graetzel, **2009**, Advanced Functional Materials, Vol. 19, n° 15, pp. 2431-2436.

[40] LIBRO "Organic Solar Cells, Materials and Device Physics", Wallace C. H. Choy, 2013, Ed. Springer.

[41] "Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells", A. Haunch, A. Georg, **2001**, Electrochimica Acta, Vol. 46, n° 22, pp. 3457-3466.

[42] "Fotovoltaico organico e integrazione architettonica a Expoedilizia"
<http://www.infobuildenergia.it/notizie/fotovoltaico-organico-e-integrazione-architettonica-a-expoedilizia-2184.html>.

[43] "Le celle solari a colorante organico"
<http://www.mibsolar.mater.unimib.it/wp-content/uploads/2011/04/DSC.pdf>.

[44] <http://www.chose.uniroma2.it/ricerca/6-celle-fotovoltaiche-organiche.html>.

[45] <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2001/c01124.pdf>.

[46] "Platinum 1,10-phenanthroline: Photosensitizer for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol" Klein C., Nazeerudin K., Di Censo D., Liska P., Grätzel M., Inorg. Chem., **2004**, Vol.43, pp.4216-4220.

[47] "Mono and Dinuclear Ruthenium Complexes for Dye-sensitized Photovoltaics" Hagfeldt A., Grätzel M., Acc. Chem. Res., **2000**, Vol. 33, pp.269-273.

[48] "Effect of substituents moiety in organic sensitiser based on carbazole on the performance of nanostructure dye-sensitised solar cells", Boschloo G., Hagfeldt A., Accounts of Chemical Research, **2009**, Vol. 42, pp.1819-1823.

[49] "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", Goncalves L.M, Bermudez V., Aguilar Ribeiro H., Magalhaes Mendes A., Energy Environ. Sci., **2008**, Vol.1, pp.655-658.

[50] "Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials" Pelet S., Moser J.-E., Grätzel M., J. Phys. Chem. B, **2000**, Vol.104, pp.1791.

[51] "Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes", Clifford J. N., Palomares E., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., Durrant J.R., J. Phys. Chem. C, **2007**, Vol.111, pp. 6561-6566.

[52] "Modeling of Dye sensitized solar cells using a finite element method", Haque S. A., Tachibana Y., Klug D. R., Durrant J. R., J. Phys. Chem. B, **1998**, Vol.102, pp.1745-1748

[53] <https://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis>.

[54] "Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells", Law, C.; Pathirana, S. C.; Li, X.; Anderson, A. Y.; Barnes, P. R. F.; Listorti, A.; Ghaddar, T. H.; O'Regan, B. C. *Adv. Mater.* **2010**, Vol. 22, pp. 4505-4509.

[55] "Effect of Titanium Nanorods in the Photoelectrode on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells", Yu, Z.; Vlachopoulos, N.; Gorlov, M.; Kloo, L. *Dalton Trans.* **2011**, Vol. 40, pp.10289-10303.

[56] "Highly efficient dye-sensitized solar cells can be made without using toxic or volatile compounds", Shi, D.; Pootrakulchote, N.; Li, R.; Guo, J.; Wang, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, Vol.112, pp.17046-17050.

[57] "Impedance Characteristics of Dye Sensitized Solar Cells", Sauvage, F.; Chhor, S.; Marchioro, A.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, Vol. 133, pp. 13103-13109.

[58] "Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells", Snaith, H. J.; Schmidt-Mende, L. *Adv. Mater.* **2007**, Vol. 19, pp. 3187-3200.

[59] "Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*", Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, Vol. 70, n° 151-161.

[60] "A synchronous microsystem process using a dual-cylinder tool for the surface microstructures from solar cell silicon wafers", Kato, N.; Takeda, Y.;

Higuchi, K.; Takeichi, A.; Sudo, E.; Tanaka, H.; Motohiro, T.; Sano, T.; Toyoda, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, Vol. 93, pp. 893-897.

[61] “*Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency*”, Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel M. *Science*, **2011**, Vol. 334, pp. 629-634.

CAPITOLO 5. LE ANTOCIANINE UTILIZZATE COME COLORANTI IN DSSC

5.1 Introduzione

Come accennato nei Capitoli precedenti, il cuore dei dispositivi può essere costituito da pigmenti estratti da svariati vegetali, oggetto di studio di questa tesi a seconda delle loro caratteristiche relative al quantitativo di pigmenti presenti.

Fra i pigmenti naturali si distinguono le seguenti famiglie:

- Flavonoidi_[1];

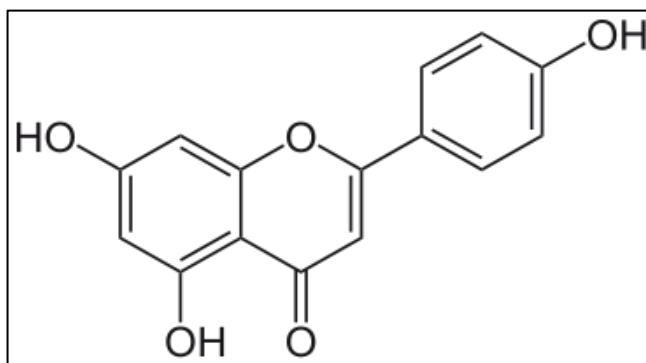


Figura 1. Struttura di un flavonoide
<https://it.wikipedia.org/wiki/Flavonoidi>

- Betalaine_[2];

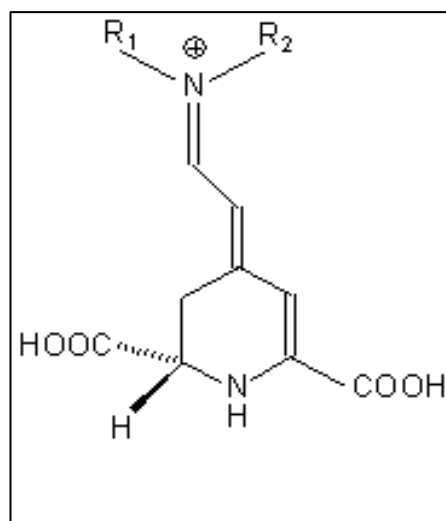


Figura 2. Struttura Betalaine
http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/06_09.htm

- Carotenoidi [3];

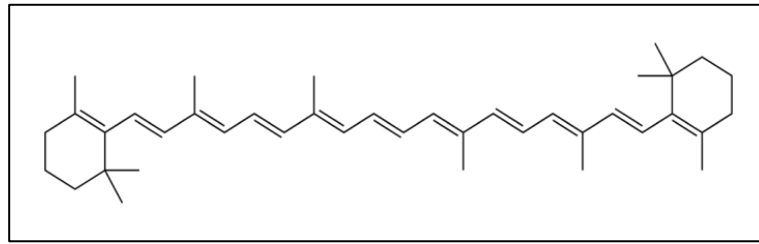


Figura 3. β -carotene
<https://it.wikipedia.org/wiki/Carotenoidi>

- Tannini [4];

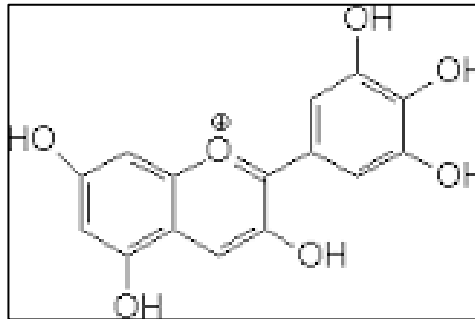


Figura 4. Flavolano, molecola base dei Tannini
<http://www.italyeno.com/principale/chimica.htm>

- Porfirine [5];

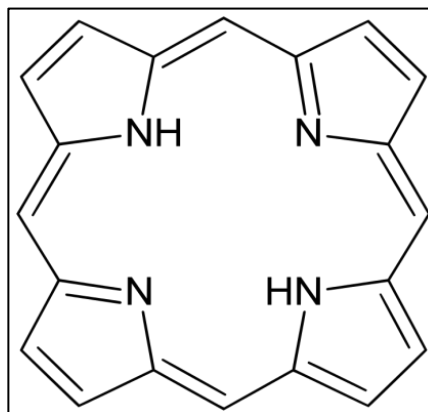


Figura 5. Porfirina
<https://it.wikipedia.org/wiki/Porfirina>

- Altri pigmenti (chinoni, curcumina ecc.) [6,7].

I flavonoidi derivano dalla grande famiglia dei polifenoli [1]; sono composti naturali ampiamente distribuiti nelle piante la cui struttura è riconducibile ai tipi di molecole di cui alla Figura 6.

Flavonoidi	R1	R2	R3
Quercetina	-OH	-OH	-H
Camferolo	-H	-OH	-H
Miricetina	-OH	-OH	-OH
Isoramnetina	-H	-OH	-OCH ₃

Tabella 1. Flavonoidi e gruppi funzionali

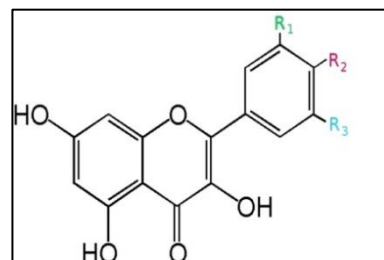


Figura 6. Struttura base Flavonoidi

https://it.wikibooks.org/wiki/Chimica_organica/Eterociclici

Oltre alle loro importanti funzioni legate alle strategie riproduttive, danno colore ai fiori e ai frutti, i flavonoidi sono particolarmente utili all'uomo sia per i loro impieghi in medicina che per i loro effetti sull'ecosistema agricolo. Sono implicati infatti direttamente sulla nutrizione azotata e fosforica delle piante. I flavonoidi assorbono fortemente le radiazioni ultraviolette e il loro accumulo nell'epidermide delle foglie ne suggerisce una funzione specifica di protezione dal danno che queste radiazioni causano al DNA delle cellule [8, 9].

I flavonoidi svolgono innumerevoli attività biologiche: svolgono una interessante attività antibatterica e di protezione contro la fragilità capillare, contrastano le reazioni chimiche provocate da diverse molecole, fra cui l'ossigeno, che è responsabile della formazione dei radicali liberi [10,11]. Questi ultimi sono sostanze chimiche altamente instabili molto dannose per l'organismo in quanto possono accelerare i processi di invecchiamento cellulare, attivare processi infiammatori, avere effetti cancerogeni e favorire l'arteriosclerosi [12,13,14,15,16].

Nell'ambito della famiglia dei flavonoidi è possibile distinguere sei classi principali [11]:

- *antocianidine*, (Figura 7, Tabella 2) costituiscono gli agliconi, ovvero la parte priva della molecola zuccherina, degli antociani [17];

antocianidina	R3'	R4'	R5'	R3	R4	R5	R6
Aurantidinina	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH
Apigeninidina	-H	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH
Luteolinidina	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH
Rosinidina	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃
Tricetinidina	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	-H	-OH

Tabella 2. Antocianidine

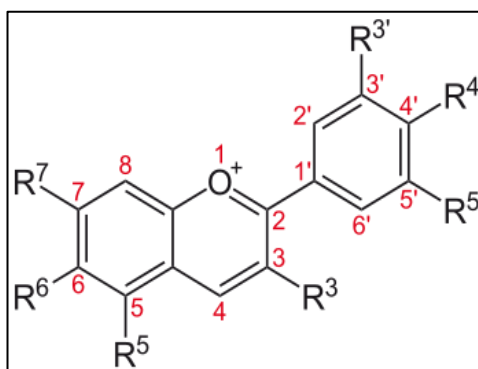


Figura 7. Struttura base antocianidine
<https://it.wikipedia.org/wiki/Antocianidina>

- *calconi* [18], sono formati da due anelli benzenici uniti ad una molecola di propene ed avente un doppio legame con l'ossigeno (Figura 8);

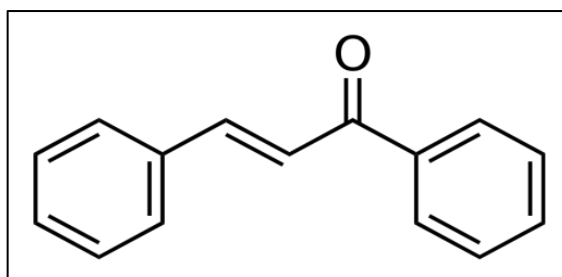


Figura 8. Calcone
<https://it.wikipedia.org/wiki/Calcone#/media/File:1,3-Diphenylpropene-2-one.svg>

- *flavanoni* [19], basati sulla struttura dello scheletro di atomi di carbonio del capostipite flavone, dal punto di vista strutturale viene a mancare rispetto a quest'ultimo il doppio legame tra il carbonio 2 ed il carbonio 3, ottenendo un composto in forma ridotta (Figura 9);

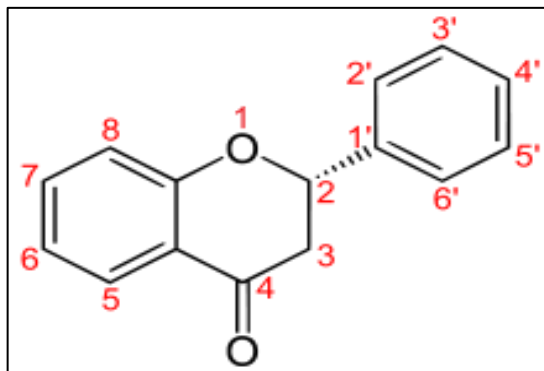


Figura 9. Struttura molecolare base di un flavanone
<https://it.wikipedia.org/wiki/Flavanone>

- *Flavoni* [20], struttura chimica è basata su uno scheletro C15 di atomi di carbonio composto da due anelli aromatici ed uno eterociclico; un anello aromatico (anello A) risulta condensato con l'eterociclico (anello C) ed il terzo (anello aromatico B) collegato all'anello C in posizione 2. Dei fenoli sono la classe più numerosa, contando diverse centinaia solo come aglicone, tanto che spesso ci si riferisce ai flavoni con il termine flavonoidi comprendendo anche gli isoflavonoidi sono presenti perlopiù nella forma glicosidica.
- *Flavonoli* [21], aventi come base il 3-idrossiflavone, Figura 10, sono distribuiti molto ampiamente nel regno vegetale, generalmente in angiosperme lignificate.

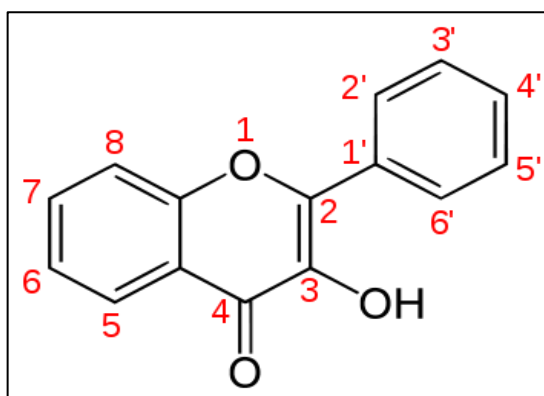


Figura 10. Struttura molecolare 3-idrossiflavone
<https://it.wikipedia.org/wiki/Flavonoli>

- *Iso-flavoni* [22], la struttura chimica è basata su uno scheletro C15 di atomi di carbonio composto da due anelli aromatici ed uno eterociclico; un anello aromatico (anello A) risulta condensato con l'eterociclico (anello C) ed il terzo (anello aromatico B) collegato a questi. La

differenza con la struttura dei flavoni risiede nel legame in posizione 3 anziché 2 dell'anello B sull'anello C.

5.2 La chimica delle antocianine

Le antocianine sono tra i più importanti gruppi di pigmenti presenti nei vegetali, e si ritrovano nei fiori e frutti così come negli arbusti e nelle foglie autunnali. Il colore delle antocianine può variare dal rosso al blu e dipende dal pH del mezzo in cui si trovano e dalla formazione di sali con metalli pesanti presenti in quei tessuti. Le antocianine svolgono un ruolo importante proteggendo le piante giovani dai raggi ultravioletti quando la produzione di clorofilla e di cere non è ancora iniziata. Alimenti ricchi in queste sostanze sono il ribes, la ciliegia, il cavolo rosso, l'uva, la fragola, il sambuco e le bacche in generale; tra le bacche infatti i mirtilli sono stati usati spesso in esperimenti di laboratorio per la costruzione delle celle di Graetzel [23,24]. Le antocianine contenute nei più comuni alimenti del regno vegetale, derivano dai loro rispettivi agliconi (antocianidine). Il loro numero è 15 o 20 volte maggiore rispetto a quello delle antocianidine [25].

Di queste le più presenti nei vegetali sono 6, cianidina, delphinidina, pelargonidina, malvidina, petunidina e peonidina, riportate nella Tabella 3.

Le antocianine sono costituite da una molecola di benzene fusa con una di pirano (anello eterociclico contenente ossigeno), collegata a sua volta con un gruppo fenilico che può essere a sua volta legato a diversi sostituenti. Questa molecola complessa prende il nome di catione flavilio (Figura 11) che è la struttura di base di tutte le antocianine.

Antocianidine	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Cianidina	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Delphinidina	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH
Pelargonina	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Malvidina	-OCH3	-OH	-OCH3	-OH	-OH	-H	-OH
Peonidina	-OCH3	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Petunidina	-OH	-OH	-OCH3	-OH	-OH	-H	-OH

Tabella 3. Classi di antocianidine più abbondanti nei pigmenti

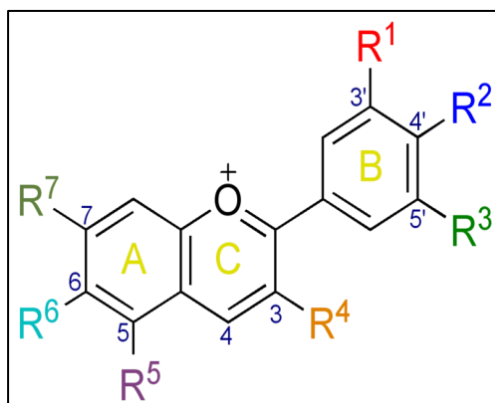


Figura 11. Catione flavilio, struttura base delle antocianine

https://it.wikibooks.org/wiki/Chimica_organica/Eterociclici#/media/File:Anthocyanidin_with_numbers.png

Nel mondo vegetale ce ne sono alcuni che contengono una sola antocianina, in altri invece sono contenuti in miscele di antocianine tra loro diverse. La loro estrazione dai tessuti vegetali viene in genere condotta con vari metodi estrattivi, solitamente il più utilizzato è quello con acido cloridrico acquoso o metanolico all'0,1-2%.

Come menzionato precedentemente, il colore delle antocianine e quello delle antocianidine dipende dal pH del mezzo: ad es. l'antocianina dei petali del fiordaliso, la cianina, costituisce anche il colore della rosa e di alcune dalie nelle quali esso assume un diverso colore a causa del pH. Un altro fattore che nei tessuti vegetali provoca notevoli variazioni del colore delle antocianine è la formazione di sali assai stabili con i cationi dei metalli pesanti e ciò si verifica in particolare quando l'antocianina presenta nelle posizioni 3' e 4' una coppia di ossidrilici fenolici liberi [26].

5.3 Tipologie vegetali indagate

Durante questa ricerca, sono state studiate e analizzate varie tipologie vegetali per il loro contenuto di pigmenti. La bibliografia e gli studi già apportati in questo campo hanno permesso di avere degli standard di riferimento tramite i quali si è potuta confermare la giusta manifattura dei dispositivi e avere quindi un metro di paragone rispetto alle altre ricerche in questo campo a livello mondiale.

Vari studi hanno portato ad identificare le tipologie vegetali da analizzare, scelte in base al loro contenuto di antociani e alla loro "novità" in campo di ricerca

fotovoltaica.

Nella Tabella 4 vengono riportate le varie tipologie vegetali analizzate e le loro caratteristiche in ambito di contenuto di pigmenti [27].

vegetali	Contenuto di antocianine mg/100gr (*)
Melanzane STANDARD	750
Vinacce (uva nera)	888
acai	350
sambuco	115
goji	80-100
corniolo	350-400
curcumina	/

Tabella 4. Vegetali analizzati e rispettivo contenuto di antocianine

(*) http://www.ars.usda.gov/SP2UserFiles/Place/80400525/Articles/JAFC54_4069-4075.pdf

5.3.1. *Vinacce*

Le vinacce sono state tra i primi vegetali investigati durante questo Dottorato di Ricerca. L'idea di utilizzare le vinacce come colorante è nata dalla collaborazione sostenuta con il progetto Eureka assieme all'azienda agricola TerraBio. TerraBio infatti, tra i vari soci, possiede grandi quantità di scarti tra i quali ritroviamo le vinacce. L'idea è quella di poter farsì che si riducano, seppur in quantitativo minimo, gli scarti agricoli riutilizzandoli nel campo delle energie rinnovabili.

Le vinacce sono un immediato sottoprodotto della vinificazione, residuo della torchiatura, è il complesso delle parti solide dell'uva, quali bucce e relativi vinaccioli, in presenza o meno del raspo. Essa rappresenta la materia prima per la produzione di grappa, conferita dalle cantine alle distillerie, dove viene stoccata in silos prima del processo di distillazione.



Figura 12. Vinacce

<http://www.agrodolce.it/2014/02/20/distilleria-aquileia/>

La componente principale della vinaccia, è la buccia dell'acino. Le vinacce vergini diraspate presentano una composizione chimica che può variare a seconda di fattori quali l'andamento stagionale, il luogo di provenienza, la varietà del vitigno, il periodo della vendemmia e la diversa tecnica di vinificazione. I principali composti chimici presenti nella vinaccia sono: acqua, cellulosa, zuccheri, acidi organici, sostanze azotate, pectine, acidi grassi, steroli, aldeidi, esteri, chetoni, sostanze polifenoliche, coloranti e aromatiche, sali minerali. L'acqua è presente in grande quantità, come del resto in qualsiasi tessuto vegetale, essendo l'elemento indispensabile all'attività fisiologica. La sua percentuale dipende dallo stato di maturazione al momento della raccolta e dalle condizioni vegetative in cui la pianta si trova. La quantità di acqua della vinaccia è un parametro diverso dal valore dell'umidità di questa, dato che risente della presenza di mosto. Di conseguenza, nelle vinacce vergini, il valore dell'umidità e il contenuto zuccherino sono strettamente correlate: più elevato è il valore dell'umidità, maggiore è il pregio della vinaccia.

Gli zuccheri presenti nelle vinacce sono il glucosio e il fruttosio, in pari concentrazione, anche se i lieviti nella demolizione glucidica attaccano preferibilmente il glucosio, trasformandolo in alcol etilico, con un rendimento teorico del 60%. Le vinacce presentano minore acidità titolabile e un più elevato valore di pH. L'acidità fissa (1-2%) è per lo più dovuta all'acido tartarico e in minor misura agli acidi malico, citrico e succinico, in gran parte salificati da potassio, calcio e magnesio [28]. Il grado di acidità dipende dalla varietà dell'uva,

dall'andamento stagionale (annate piovose corrispondono a valori più alti di pH) e dalla quantità di mosto che rimane inglobata nelle vinacce. Infatti, il pH del mosto oscilla tra valori di 2.8 e 3.2 e, di conseguenza, la vinaccia fermentata insieme al mosto avrà valori più bassi rispetto alla vinaccia, che può toccare livelli di pH compresi tra 3.8 e 5.5.

Nelle bucce e nei vinaccioli sono presenti sostanze polifenoliche e pigmenti coloranti. Le prime si trovano nelle bucce in percentuale compresa tra l'1 e il 2%, mentre nei vinaccioli il valore sale al 5- 6%. I principali pigmenti coloranti nelle uve rosse sono gli antociani [28].

I responsabili della colorazione delle uve rosse sono dei composti polifenolici appartenenti alla classe dei flavonoidi, chiamati antociani. Nelle uve rosse si riscontrano 6 tipi di antociani, riportati in Tabella 1, paragrafo 5.2.

Questa categoria di polifenoli è localizzata nella buccia, mentre la polpa risulta incolore, tanto da poter ottenere dei vini bianchi da uve rosse mediante spremitura soffice. Solo qualche rara varietà di uva (Tinturier) presenta la polpa colorata. Gli antociani si chiamano anche antocianine mentre i loro derivati privi di zucchero o agliconi prendono il nome di antocianidine. Le 6 antocianidine presenti nell'uva sono derivati ossidrilati e metossossilati del flavilio [29, 30].

5.3.2. Acai Berry

L'Acai Berry (Figura 13) è il frutto, per esattezza la bacca, di una pianta della famiglia delle palme che cresce solo e unicamente nella foresta dell'Amazzonia, in Brasile. Ha un colore viola scuro e le dimensioni di un chicco d'uva.

Gli indigeni dell'Amazzonia si nutrono regolarmente di acai berry da centinaia di anni. La sua particolarità consiste nel fatto che è estremamente ricco di nutrienti, proprio per questo è stato definito un *super-frutto*.



Figura 13. Acai Berry

<http://isgoodforhealth.com/acai-berry-side-effects-acai-supplement/>

Circa il 10% della bacca è costituito da polpa e buccia, mentre il restante 90% è costituito dal seme. La maggior parte dei nutrienti si trova nella buccia e nella polpa, mentre il seme solitamente non viene mangiato. Il frutto ha un sapore che assomiglia a un misto di mirtillo e cioccolato. Grazie alle sue proprietà antiossidanti, disintossicanti, energizzanti e dimagranti, oltre che per il suo sapore delizioso, l'Acai Berry negli ultimi anni è diventato molto conosciuto.

La bacca di Acai è un frutto estremamente ricco di antiossidanti, amminoacidi e antocianine. Contenendo fino a 15-20 volte più antiossidanti dell'uva rossa, l'Acai berry costituisce una delle migliori fonti di antiossidanti al mondo. Questo è il principale motivo che ha spinto la ricerca di questa direzione, oltre al fatto che l'acai bacca non è mai stata impiegata a tale scopo, quindi estrarne le antocianine e utilizzarle come cuore delle celle. L'antocianina primaria nelle bacche di acai è la Cianidina-3-glucoside (Figura 14), la quale è risultata essere 3,5 volte più forte dell'antocianina predominante nel vino rosso (malvadin-3-glucoside), in un'analisi ORAC (misura della capacità antiossidante) [31].

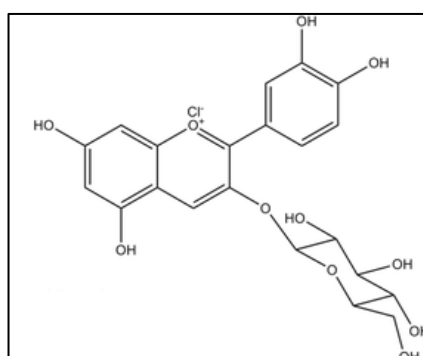


Figura 14. Cianidina-3-glucoside

<http://www.polyphenols.com/cyanidin-products/cyanidin-3-glucoside-article132-186.html>

5.3.3. Sambuco

Il sambuco è una pianta appartenente alla famiglia delle *Caprifoliaceae* che cresce in tutta Europa. E' stato utilizzato per i suoi benefici medicinali per migliaia di anni in tutto il Nord America, Europa, Asia occidentale e Nord Africa. Nel Medioevo, era considerato un albero sacro grazie alla sua capacità di migliorare la salute e la longevità. L' idea dell'utilizzo del sambuco è stata possibile per due motivi principali: il primo è che non sono mai stati effettuati studi in merito e il secondo è la sua facile reperibilità come frutto fresco. Le bacche di sambuco (Figura 15) sono ricche di incredibili benefici per la salute e contengono quantità molto elevate di polifenoli antociani, che conferiscono loro il caratteristico colore scuro.



Figura 15. Bacche di Sambuco

<http://www.ideegreen.it/sambuco-proprieta-29198.html>

La capacità antiossidante degli antociani permette alle bacche di sopravvivere all'esposizione alle radiazioni UV della luce intensa del sole. Questi antiossidanti sono trasmessi a coloro che consumano le bacche e forniscono benefici anti-cancro [32]. I frutti del sambuco contengono rutina, antociani, la proteina agglutinina III, la sambunigrina, l'acido viburnico, le vitamine A e C e tannini. Tra gli antociani presenti troviamo la quercetina (Figura 16), la cianidina 3-sambubioside (Figura 17) e cianidina 5-glucoside [33].

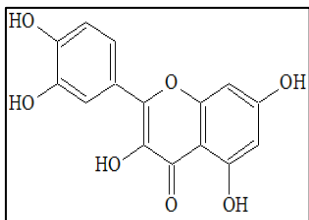


Figura 16. Quercetina

https://it.wikipedia.org/wiki/Quercetina#/media/File:Quercetina_struttura.(Figura 16)

https://elderberrydefense.wordpress.com/about/media/File:Quercetina_struttura.(Figura 17)

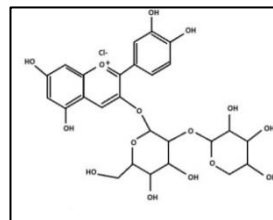


Figura 17. Cianidina 3-sambubisoide

5.3.4. Corniole

Le corniole, i frutti del corniolo, sono delle drupe simili a piccole ciliegie dalla forma allungata, dapprima verdi e poi rosso scarlatte a maturità. E' un frutto ricchissimo di vitamine, caroteni, pectine, tannini, mucillagini, fruttosio e acidi organici (acido malico, gallico e gliossalico). In particolare, le corniole presentano elevate quantità di vitamina C, più del doppio rispetto agli agrumi [34].



Figura 18. Corniole

<http://www.altovastese.it/news/i-frutti-del-corniolo-tra-i-piu-ricchi-di-vitamina-c-specie-comune-in-abruzzo-tutta-da-riscoprire/>

5.3.5 Goji

La bacca di Goji, chiamata anche wolfberry, è un frutto di colore arancio misto a rosso e la sua provenienza è orientale. Gli studi condotti sulle bacche di goji hanno permesso di isolare carotenoidi come il betacarotene, la luteina, il licopene, la zeaxantina, la zeaxantina dipalmitato, polisaccaridi (presenti

specialmente nella polpa di cui compongono da soli circa il 30%), le vitamine (C ed E), acidi grassi, betaina (permette la ritenzione idrica nelle cellule, proteggendole dagli effetti della disidratazione) e peptidoglicani.



Figura 19. Bacche di Goji disidratate

<http://www.meteoweb.eu/2014/04/bacche-di-goji-i-frutti-della-vitalita-e-della-longevita-dalle-sorprendenti-proprietate-terapeutiche/277622/>

Le bacche contengono quantità ottimali di calcio, potassio, ferro, zinco e selenio e di riboflavina. Possiedono inoltre un 14% di proteine, un 8% di fibre ed un 20% (totale) di carboidrati.

La composizione aromatica, invece, è fortemente influenzata da sostanze volatili quali: steroidi, glicolipidi (è inclusa la presenza dei cerebrosidi), glicosidi, glucopyranosides e alcaloidi. Ma sono presenti altri composti come i flavonoidi fenolici, le ammidi, i composti peptidici ciclici ed i sesquiterpeni (classe di terpeni costituiti da tre unità isopreniche) e naturalmente gli antociani [35].

5.3.6. *Curcumina*

La curcuma è l'unico vegetale studiato come pigmento non contenente le antocianine.

La curcuma infatti, a differenza degli altri vegetali, risponde positivamente ai test e quindi, ci fornisce un flusso di elettroni all'interno delle celle, grazie alla presenza della curcumina. A temperatura ambiente si presenta come una polvere cristallina di colore giallo-arancione intenso. È poco solubile in acqua, ma è solubile in etanolo e nell'acido acetico. La curcumina si ottiene per estrazione con solvente dal rizoma essiccato e macinato della pianta di *Curcuma Longa* (*Curcuma domestica* Valetton). La Curcumina è il principale componente

biologicamente attivo del Turmerico. La Curcumina viene estratta e concentrata e con essa vengono effettuati studi e trial clinici per le sue proprietà mediche come trattamento naturale per un gran numero di malattie.

La formula chimica della Curcumina è $C_{21}H_{20}O_6$, è conosciuta anche come diferuloilmetano e la formula di struttura è la seguente:

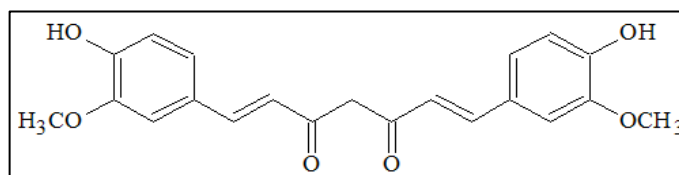


Figura 20. Curcumina

<http://www.curcumina.it/>

688 studi, oltre 400 dei quali pubblicati negli ultimi quattro anni, confermano le notevoli proprietà anticancerogene, antinfiammatorie e antiossidanti della Curcumina^[36].

5.4 Tecniche estrattive delle antocianine

Esistono svariate tecniche di estrazione delle antocianine, che vanno da quelle più selettive e laboriose a quelle più grossolane, come ad esempio una semplice estrazione tramite acqua e/o etanolo. Non esiste, quindi, una metodologia standard che si possa utilizzare indistintamente per ogni vegetale poiché le variabili che influenzano tale sistema sono molteplici (paragrafo 5.2). Come prima cosa si deve considerare se il vegetale da cui estrarre gli antociani è fresco o lavorato (essiccato, liofilizzato, congelato); poiché i vari processi a cui è stato sottoposto potrebbero averne modificato la struttura molecolare e necessitano per questo motivo di un processo estrattivo rispetto un altro. Durante questa ricerca si è potuto notare come i prodotti freschi, quindi, che non hanno subito nessun processo “estraneo” alla normale crescita e maturazione del frutto, sono risultati essere quelli con più facilità di estrazione. Oltre alla freschezza un altro parametro fondamentale è il grado di maturazione, infatti, si è potuto notare sperimentalmente che le efficienze aumentano se la maturazione è completa. Come precedentemente spiegato, non è stato possibile acquistare freschi tutti i vegetali utilizzati perché provenienti dall'estero, per esempio le bacche Acai sono state acquistate in forma liofilizzata. La liofilizzazione o crioessiccamento è un processo che permette

l'eliminazione dell'acqua da una sostanza organica con il minimo deterioramento possibile della struttura e dei componenti (antociani e sapore) della sostanza stessa [37]. Le tecniche estrattive impiegate nell'estrazione degli antociani sono le seguenti:

- **ESTRAZIONE ACIDA**, H₂O/HCl, l'acqua acidificata permette l'estrazione di molecole organiche, a seconda della concentrazione di HCl si ottengono estrazioni più o meno concentrate, vengono utilizzate concentrazioni diverse pari a H₂O/HCl 0,1 M; H₂O/HCl 1M; H₂O/HCl 3M [38];
- **ESTRAZIONI ALCOLICHE**, i solventi più impiegati sono Etanolo (EtOH), Metanolo (MeOH), Acetone [39,40];
- **ESTRAZIONI ALCOLICHE**, con l'ausilio di Soxhlet e Rotavapor[39,40];
- **IDROLISI ACIDA**, essendo gli antociani glicosidati, ossia legati a catene di zuccheri (una, due o più unità di glucosio) tramite legame glucosidico che si forma per condensazione, occorre effettuare un'idrolisi per rompere questo legame e staccare le code zuccherine (molto polari) dalla molecola di antociano. I residui fermentati vengono immersi in una soluzione di HCl 3M e bolliti a refluxo per 3 ore e 30 minuti. Secondo i protocolli di idrolisi di zuccheri descritti in letteratura le condizioni migliori risultano essere: concentrazione della soluzione di HCl : 3M, temperatura di 100°C, urata 2 ore a refluxo [30];
- **FERMENTAZIONE**, la fermentazione alcolica di materia organica trasforma gli zuccheri liberi in alcool etilico: è ben noto che la presenza di zuccheri liberi ostacola sovente i processi estrattivi. E' quindi probabile che l'aumentata efficacia del processo estrattivo sia da ascrivere all'eliminazione degli zuccheri attraverso la loro conversione in alcool etilico. Viene eseguita fermentazione del composto per circa 3 giorni ad una temperatura di 22°C [30];
- **ESTRAZIONE A BI-FASE**, (acetone/acqua/diclorometano)

Nel Capitolo 6 vengono spiegate in dettaglio le estrazioni effettuate durante questo studio, elencando per ogni campione il tipo di estrazione migliore, in grado cioè, di fornire un colorante che si presti efficientemente all'interno del dispositivo DSSC.

Bibliografia

- [1] LIBRO “The Science of Flavonoids”, E. Grotewold, **2006**, Ed. Springer.
- [2] “*Betalain pigments for dye-sensitized solar cells*”, D. Zhang, S. M. Lanier, J. A. Downing, J. L. Avent, J. Lum, J. L. McHale, **2008**, Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 145, n° 8, pp. 72-80.
- [3] “*The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography*”, R. F. C. Mantoura, C. A. Llewellyn, **1983**, Analitica Chimica ACTA, Vol. 151, pp. 297-314.
- [4] <https://it.wikipedia.org/wiki/Tannino>
- [5] <https://it.wikipedia.org/wiki/Porfirina>
- [6] “*NMR Study of the Solution Structure of Curcumin*”, F. Payton, P. Sandusky, W. L. Alworth, **2007**, J. Nat. Prod., Vol. 70, n° 2, pp. 143-146.
- [7] “*Recent Advances in The Chemistry and Biochemistry of Quinone Pigments*”, R. H. Thompson, **1979**, Biochemistry of Plant Phenolic, Vol. 12, pp. 287-312.
- [8] “*Flavonoids and flower colour*”, R. Brouillard, **1988**, The Flavonoids Advanced Research Since 1980, Cap. The Flavonoids, pp. 525-538.
- [9] “*Photocontrol of flavonoid biosynthesis*”, **1994**, C.J. Beggs, E. Wellmann, Photomorphogenesis in Plants, 2° Edizione, pp. 733-751.
- [10] “*Flavonoids. A class of semi-essential food components: Their role in human nutrition*”, J. Khunau, **2013**, AGRIS, Vol. 24, pp- 117-191.
- [11] “*Flavonoids: a colorful model for the regulation and evolution of biochemical pathways*” R. Koes, W. Verweij, and F. Quattrocchio, **2005**, Trends in Plant Sciences, Vol. 10, n° 5, pp. 236–242.
- [12] “*Flavonoids in food and their health benefits*” L. H. Yao, Y. M. Jiang, J. Shi et al., **2004**, Plant Foods for Human Nutrition, Vol. 59, n° 3, pp. 113–122.
- [13] “*Catechin contents of foods commonly consumed in the Netherlands 1. Fruits, vegetables, staple foods and processed foods*”, I. C. W. Arts, V. B. Putte, and P. C. H. Hollman, **2000**, Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 48, n° 5, pp. 1746–1751.
- [14] “*In vitro availability of flavonoids and other phenolics in orange juice*” A. Gil-Izquierdo, M. I. Gil, F. Ferreres, and F. A. Tomas-Barberan, **2001**, Journal of

Agricultural and Food Chemistry, Vol. 49, n° 2, pp. 1035–1041.

[15] “*Flavanones, chalcones and dihydrochalcones-nature, occurrence and dietary burden*” F. A. Tomas-Barber and M. F. Pourmorad, S. J. Hosseinimehr, and N. Shahabimajd, **2006**, The African Journal of Biotechnology, Vol. 5, no. 11, pp. 1142–1145.

[16] “*Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of some selected Iranian medicinal plants*”, N. Clifford, **2000**, Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 80, pp. 1073–1080.

[17] “Antocianidine” <https://it.wikipedia.org/wiki/Antocianidina>

[18] “Calcone” <https://it.wikipedia.org/wiki/Calcone>

[19] “Flavanoni” <https://it.wikipedia.org/wiki/Flavanone>

[20] “Flavoni” <https://it.wikipedia.org/wiki/Flavone>

[21] “Flavonoli” <https://it.wikipedia.org/wiki/Flavonoli>

[22] “Isoflavone” <https://it.wikipedia.org/wiki/Isoflavone>

[23] “Photoelectrochemical cells”, M. Graetzel, **2001**, Nature, Vol. 144, pp. 338-344.

[24] “Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation”, Augustin McEvoy, **2012**, Ed. Academy Press.

[25] “*Antioxidant Activity of Anthocyanins and Their Aglycons*”, M. P. Khknen, M. Heiononen, **2003**, Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 51, n° 3, pp. 628-633.

[26] “Classificazione e struttura delle antocinanine e antocianidine”.pdf

[27] “Antocinani” <https://it.wikipedia.org/wiki/Antociani>

[28] LIBRO “Tecnologia delle Grappe e dei Distillati d'uva”, Autore: T. De Rosa, R. Castagner, **1994**, Edagricole.

[29] “Dall'uva al vino”
[http://www.smauro.it/Analisi%20Vini/asti%2031%20ottobre/composizione-chimica-delluva%20\(1\).pdf](http://www.smauro.it/Analisi%20Vini/asti%2031%20ottobre/composizione-chimica-delluva%20(1).pdf)

[30] “Tecniche di estrazione selettiva di antociani dalle bucce d'uva di tipo Merlot”
[//www.lilu2.ch/lilu2dir/organizzazione/lam%20premiati/antociani.pdf](http://www.lilu2.ch/lilu2dir/organizzazione/lam%20premiati/antociani.pdf)

[31] “Bacche di Acai”

<https://sites.google.com/site/theworldmillenniumjob/articoli-e-ricerca>.

[32] “Grandi benefici per la salute del sambuco”

<http://www.medimagazine.it/grandi-benefici-per-la-salute-del-sambuco/>.

[33] “Elderberry” <https://elderberrydefense.wordpress.com/about/>.

[34] “I frutti del corniolo tra i più ricchi di vitamina C”

<http://www.altovastese.it/news/i-frutti-del-corniolo-tra-i-piu-ricchi-di-vitamina-c-specie-comune-in-abruzzo-tutta-da-riscoprire/>.

[35] “Bacche di Goji, approfondimento scientifico su benefici e controindicazioni”

”<http://www.salute-e-benessere.org/nutrizione/bacche-di-goji-approfondimento-scientifico-su-benefici-e-controindicazioni/#C2>.

[36] <http://www.curcumina.it/>

[37] <http://www.iprona.com/it/extracts-berrypharma/prodotti-2/estratto-di-polifenoli-liofilizzati>

[38] “*Solvent extraction of Anthocyanins from wine pomace*”, R. P. Metivier, F. J.

Francin, F. M. Clydesdal, **2006**, Journal of Food Science, Vol. 45, n° 4, pp. 1099-1100.

[39] “*Comparison of Several Procedures Used for the Extraction of*

Anthocyanins from Red Grapes”, E. Revilla, J. Ryan, G. Martin-Ortega, **1998**, J. Agric. Food Chem, Vol. 46, n°11, pp. 4592-4597.

[40] “*Extraction, Isolation, and Purification of Anthocyanins*”, L. Rodriguez-

Saona, R. E. Wrolstad, **2001**, Current Protocols in Food Analytical Chemistry, Vol. 10, pp. 1002-1029.

Capitolo 6. TEORIA STRUMENTAZIONI

In questo Capitolo vengono descritti i principi di funzionamento delle varie strumentazioni che sono state utilizzate per caratterizzare gli estratti e le celle andate a costruire durante questo lavoro di dottorato.

6.1 Spettroscopia UV-vis

Le tecniche spettroscopiche sono basate sullo scambio di energia che si verifica fra l'energia radiante e la materia. In particolare, la spettrofotometria di assorbimento è interessata ai fenomeni di assorbimento delle radiazioni luminose della regione dello spettro elettromagnetico appartenenti al campo del visibile (350 – 700 nm) e del vicino ultravioletto (200 – 350 nm). Viene interessato anche l'UV lontano (10 – 200 nm), anche se in questo caso si opera sotto vuoto o in atmosfera di gas inerte, perché l'ossigeno atmosferico copre i segnali delle altre sostanze. L'assorbimento di questi tipi di radiazioni da parte delle molecole è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni esterni della molecole, sia impegnati che non impegnati in un legame [1].

Gli spettri nel visibile (che sono spettri a banda, giacché queste transizioni sono generalmente accompagnate a transizioni sia vibrazionali che rotazionali, per cui gli assorbimenti sono costituiti da moltissime righe molto vicine tra loro, tanto da apparire un continuo, cioè una banda) sono dovuti agli elettroni di legame π più o meno ampiamente delocalizzati. Tale delocalizzazione può essere estesa a tutta la molecola oppure può risultare limitata a raggruppamenti particolari, separati fra di loro nella molecola da un insieme di legami completamente saturi che fungono da isolante e che quindi impediscono la delocalizzazione. Nel primo caso lo spettro di assorbimento è unico e difficilmente interpretabile secondo regole semplici; nel secondo caso, invece, può essere considerato come la somma di assorbimenti dovuti ai vari gruppi insaturi che vengono chiamati "cromofori". Si intende quindi per 'cromoforo' un raggruppamento chimico insaturo responsabile di un assorbimento situato nella regione delle lunghezze d'onda comprese tra 180 e 1000 nm. I cromofori più semplici sono i gruppi etilenici, acetilenici, carbonilici, carbossilici, azoici, nitrici, nitrosi [2].

Lo strumento che è stato utilizzato per questa ricerca ha permesso di effettuare

delle analisi quantitative. Per eseguire analisi quantitative si fa uso di raggi monocromatici, cioè costituiti da radiazioni di una sola frequenza. In pratica, date le difficoltà di avere raggi dotati di questa proprietà, si impiegano fasci di radiazioni comprendenti una banda molto ristretta dello spettro, ossia fasci quasi monocromatici. Le determinazioni quantitative sono basate sul fatto che, quando una radiazione attraversa una soluzione, viene assorbita più o meno intensamente a seconda della concentrazione; in altre parole l'assorbimento dipende dalla concentrazione. Disponendo quindi di strumenti in grado di misurare l'assorbimento si risale facilmente alla concentrazione della soluzione.

Dal punto di vista concettuale uno spettrofotometro segue il seguente schema di principio:

- *Sorgente di radiazione*
- *Monocromatore*
- *Cella*
- *Rivelatore*
- *Lettore*

La *sorgente* è la parte dell'apparecchio da cui prende origine la radiazione policromatica (contenenti cioè tutte le lunghezze d'onda del campo richiesto) che viene diretta sul campione. Negli strumenti che misurano la luce ultravioletta e visibile sono presenti due diverse lampade, in modo che la sorgente copra l'intervallo da 190 – 800 nm:

1. per la regione del visibile si utilizzano lampade a incandescenza (a filamento di tungsteno, lampade quarzo-iodio o lampade tungsteno-alogeno);
2. per la regione UV si usano lampade a scarica in un gas (deuterio o a idrogeno);

sono costituite da un'ampolla di quarzo contenente il gas rarefatto (ma non troppo) nella quale viene attivata, tra due elettrodi, una scarica elettrica con la conseguente emissione di radiazioni con spettro continuo. Gli spettrofotometri UV-visibile avranno quindi al loro interno queste due lampade, che vengono opportunamente intercambiate dal meccanismo interno. Il valore di “cambio – lampada” è in genere intorno a 350 nm. Dopo la sorgente è posta inoltre la 'fenditura di ingresso' che serve (associata anche a lenti e/o specchi) a rendere

paralleli i raggi ed evitare luce diffusa nello strumento.

Il *monocromatore* è il sistema ottico usato per disperdere la luce policromatica in bande monocromatiche, che vengono inviate in successione sul campione.

Esistono due tipi di monocromatori:

- basati su FILTRI (ottici o interferenziali), che bloccano una parte della luce e lasciano passare solo la parte desiderata;
- basati su un ELEMENTO DISPERDENTE (prisma o reticolo), che separano le varie componenti della radiazione e ne permettono la successiva selezione della banda desiderata.

La *cella* è la componente destinata a contenere il campione da esaminare; questo, generalmente in soluzione, viene introdotto in questi contenitori che sono chiamati cuvette. Oltre ad essere trasparenti alla radiazione impiegata, devono avere un ben preciso 'cammino ottico' (la lunghezza percorsa dalla radiazione nel campione) che dovrà essere sufficiente ad avere assorbimenti rilevabili dallo strumento.

I *rivelatori* sono dispositivi capaci di produrre un segnale elettrico che dipende dall'energia delle radiazioni che lo investono. Tale segnale elettrico (proporzionale all'intensità luminosa) viene poi trasferito a un indicatore analogico o elaborato per via elettronica in modo più o meno complesso. Trattandosi della parte dello strumento che esegue la misura vera e propria, è evidente che ne rappresentano una parte molto importante, in particolare per quanto riguarda sia la sensibilità sia l'accuratezza dello spettrofotometro [1,2,3].

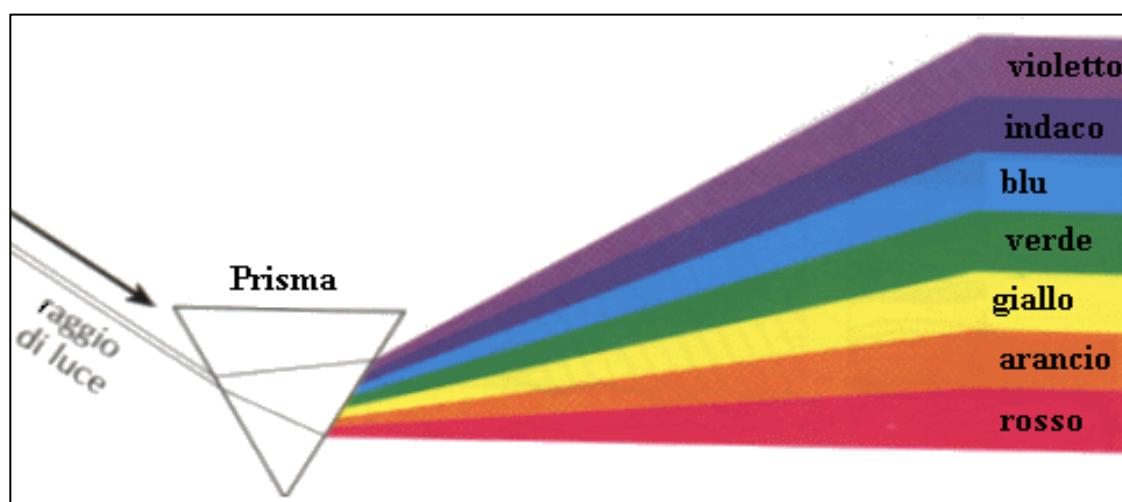


Figura 1. Scomposizione della luce

<http://www.brera.inaf.it/utenti/stefano/occhiopianeti/moscati/rifrattori.htm>

Per indagare i differenti spettri di assorbimento dei pigmenti naturali è utile compiere una spettroscopia UV/visibile, cioè andare a misurare e a studiare lo spettro della sostanza di interesse. La spettroscopia costituisce un potente strumento di analisi chimica poiché ogni elemento chimico, ed in generale ogni sostanza, presenta uno spettro caratteristico che fornisce informazioni dettagliate e precise sulla sua struttura o sulla sua composizione.

Con l'Uv-vis si leggono le lunghezze d'onda di assorbimento dei vari estratti, una differenza che si evince tra certi composti è il loro colore. Così come la curcumina è gialla, la clorofilla è verde; le antocianine hanno un colore che varia dal giallo vivace al rosso intenso, a seconda della coniugazione del doppio legame, dei gruppi funzionali e delle variabili quali pH e temperatura. In tale contesto, l'occhio umano funziona da spettrometro che analizza la luce riflessa dalla superficie di un solido o che attraversa un liquido. Sebbene noi percepiamo la luce solare (o una luce bianca) come uniforme o di colore omogeneo, essa è in realtà composta da una vasta gamma di radiazioni di lunghezze d'onda di porzioni dello spettro nell'ultravioletto (UV), nel visibile (vis) e nell'infrarosso (IR).

Come mostrato nella Figura 1, i colori che compongono la porzione del visibile possono essere separati facendo passare la luce solare attraverso un prisma, che fa flettere la luce secondo gradi diversi che dipendono dalla lunghezza d'onda. Una radiazione elettromagnetica come la luce visibile è trattata come un fenomeno ondulatorio, caratterizzato da una lunghezza d'onda o da una frequenza.

La **lunghezza d'onda** è definita come la distanza tra due picchi adiacenti (o tra due ventri) e viene misurata in metri, centimetri o nanometri (10^{-9} metri). La **frequenza** è il numero di cicli d'onda che viaggiano attraversando un punto fisso nell'unità di tempo, ed è misurata solitamente in cicli al secondo o hertz (Hz) (Figura 2).

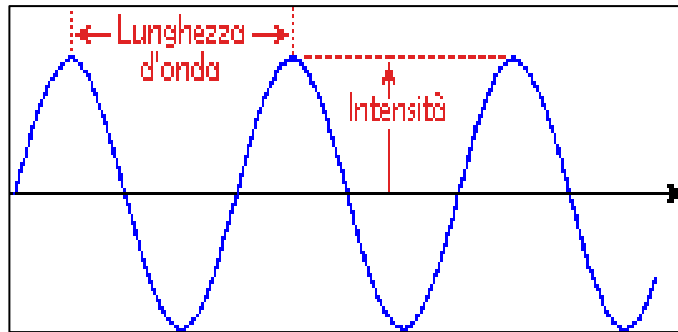


Figura 2. Natura ondulatoria della luce
http://digilander.libero.it/prof_giuseppe.dinoi/de_broglie.html

Le lunghezze d'onda del visibile coprono una gamma che varia approssimativamente da 400 a 800 nm.

Violetto: 400 - 420 nm

Indaco: 420 - 440 nm

Blu: 440 - 490 nm

Verde: 490 - 570 nm

Giallo: 570 - 585 nm

Arancione: 585 - 620 nm

Rosso: 620 - 780 nm

La lunghezza d'onda più lunga nel visibile è il rosso e la più corta il violetto.

Le lunghezze d'onda che noi percepiamo come particolari colori nella porzione visibile dello spettro, sono mostrate ed elencate in basso. Nei diagrammi orizzontali, come lo è quello in fondo a sinistra, la lunghezza d'onda cresce spostandosi da sinistra a destra [3].

Quando la luce bianca passa attraverso una sostanza colorata o è riflessa da essa, una porzione caratteristica della miscela di lunghezza d'onda viene assorbita. La luce restante, non assorbita, assumerà allora il colore complementare alla lunghezza d'onda, o di onde, che sono state assorbite. L'assorbimento della luce di 420-430 nm rende una sostanza gialla; un assorbimento a 500-520 nm la rende di colore rosso. Il verde ha un comportamento unico, in quanto esso può essere creato da un assorbimento vicino a 400 nm, come pure dall'assorbimento intorno a 800 nm.

I test UV-vis effettuati sugli estratti hanno permesso di ottenere degli spettri relativi alla assorbanza, alle lunghezze a cui avvengono gli assorbimenti,

insieme all'intensità di assorbimento per ogni lunghezza d'onda.

Lo spettro risultante è presentato sotto forma di un grafico dell'assorbanza (A) in funzione della lunghezza d'onda, come nello spettro in Figura 3.

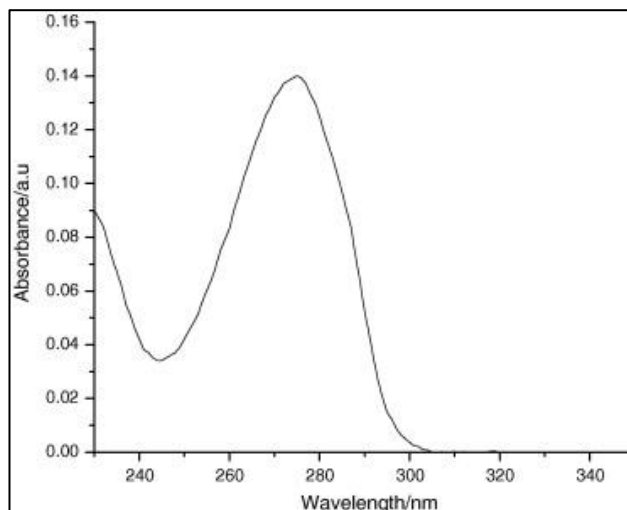


Figura 3. Spettro UV-vis, assorbanza e lunghezza d'onda

<http://www.chimicamo.org/chimica-analitica/spettroscopia-visibile-e-u-v-generalita.html>

L'**assorbanza** ha di solito un valore compreso tra 0 (nessun assorbimento) e 2 (99% di assorbimento), ed è definita con precisione nel contesto della funzione dello spettrometro.

Poiché l'assorbanza di un campione sarà proporzionale al numero delle molecole assorbenti che si trova nel fascio di luce prodotto dallo spettrometro (prendendo in considerazione, ad esempio, la concentrazione molare del campione presente nella cella), è necessario correggere il valore di assorbanza per questo e per altri fattori operativi, se lo spettro di composti diversi devono essere confrontati in modo sensato. Il valore dell'assorbimento a cui si applica la correzione indicata, si chiama "assorbività molare", e risulta particolarmente utile quando si confrontano gli spettri di differenti composti e si determina la forza relativa dei gruppi funzionali nell'assorbire la luce (cromofori) [4].

L'**assorbività molare** (ϵ) da cui è possibile ricavare l'assorbanza (A), è definita come (eq 6.1):

$$(6.1) \quad \epsilon = A / c l$$

dove

A= assorbanza,

c = concentrazione del campione in moli/litro;

l = distanza percorsa dalla luce che attraversa il campione, in cm.

L'assorbimento di radiazione elettromagnetica è tanto più intenso quanto maggiore sarà la differenza di popolazione tra le molecole presenti nello stato fondamentale e quelle che popolano lo stato eccitato [5].

6.2 HPLC preparativa

La cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) è senza dubbio la più usata tra tutte le tecniche di separazione analitiche; le ragioni della diffusione di questo metodo sono la sua elevata sensibilità, la facilità con cui si adatta a separazioni quantitative accurate, la possibilità che offre di separare specie non volatili o termicamente labili [6].

Si tratta di una tecnica cromatografica che permette di separare due o più composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di affinità tra una "fase stazionaria" posta all'interno della colonna cromatografica e una "fase mobile" che fluisce attraverso essa. Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto ad una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria ed alta per la fase mobile.

Il campione da analizzare è iniettato all'inizio della colonna cromatografica dove è "spinto" attraverso la fase stazionaria dalla fase mobile applicando pressioni dell'ordine delle centinaia di atmosfere. Per ottenere un'elevata efficienza nella separazione è necessario che le dimensioni delle particelle del riempimento siano molto ridotte (di solito hanno diametri compresi da 3 a 10 μm), per questo motivo è indispensabile applicare un'elevata pressione se si vuole mantenere una ragionevole velocità di flusso dell'eluente e quindi un tempo di analisi adeguato.

Alla fine della colonna è applicato un rivelatore (UV-VIS, spettrofluorimetrico, spettrometro di massa) e un calcolatore che permettono una analisi in continuo dell'uscita della colonna e quindi di poter quantificare e/o identificare le sostanze iniettate tramite apposito cromatogramma.

A causa delle elevate pressioni di esercizio, la strumentazione per HPLC è di norma più complessa rispetto a quella per altre tecniche cromatografiche. I componenti principali dell'apparecchiatura per HPLC sono:

- Contenitori per la fase mobile
- Pompe
- Sistemi di introduzione del campione
- Colonna
- Riempimento della colonna
- Rivelatori

I moderni strumenti per HPLC sono equipaggiati con diversi contenitori per i solventi che verranno impiegati come fase mobile. I solventi devono necessariamente essere privi di impurità, compresi gas disciolti e particolato, per non inficiare la bontà dell'analisi; per questo motivo i contenitori integrano spesso degasatori, distillatori e sistemi di filtraggio.

Le separazioni con HPLC possono essere eseguite con *eluizione isocratica*, ossia usando un eluente la cui composizione non varia durante l'analisi, oppure con *eluizione a gradiente*, in cui la natura dell'eluente varia durante l'analisi in maniera continua o a gradini. Il secondo metodo ha effetti analoghi ai programmi di temperatura adottati in gascromatografia, aiuta in molti casi a migliorare la risoluzione dell'analisi o a diminuirne il tempo. Per operare con l'eluizione a gradiente è necessario che lo strumento sia dotato di una camera di miscelazione in cui siano miscelati i solventi prelevati dai contenitori per poi inviarli nella colonna.

Le pompe per HPLC devono soddisfare requisiti molto stringenti, tra i quali i più importanti sono:

- capacità di sostenere pressioni fino a centinaia di atmosfere;
- stabilità della pressione generata (importante per non creare rumore nel cromatogramma);
- erogare flussi di fase mobile nell'intervallo comunemente compreso tra 0,1 e 10 ml/min;
- garantire la riproducibilità del flusso relativa migliore dello 0,5%;

- resistenza alla corrosione.

I principali tipi di pompe impiegate negli strumenti sono: pompe alternative a pistone, pompe a siringa e pompe pneumatiche.

La riproducibilità della quantità di campione introdotto nella colonna rappresenta il punto critico per la precisione di un'analisi con HPLC. I sistemi attualmente in uso riescono a raggiungere precisioni relative dello 0,1% e di variare la quantità di campione introdotto in un intervallo compreso tra 5 e 500 μL , esistono anche valvole di iniezione per microcampioni con volumi compresi tra 0,5 e 5 μL . Sono valvole capaci di alloggiare e trasferire il campione, senza interruzione del flusso dalla fase mobile attraverso la colonna.

Le colonne sono il mezzo in cui il materiale viene separato, ed a seconda dei solventi, gli analiti possono raggiungere diverse velocità di eluizione, in base anche alla loro composizione. Il materiale più impiegato per la costruzione delle colonne per HPLC è l'acciaio inossidabile levigato, se si opera a pressioni inferiori a 10 atm si usano anche colonne in vetro spesso. La lunghezza delle colonne è di solito compresa tra 10 e 30 cm, ma è possibile disporre di colonne più lunghe per particolari esigenze. Il diametro interno è compreso tra 2 e 4,6 mm e il diametro delle particelle del riempimento tra 3,5 e 10 μm . Esistono anche modelli di colonne, di recente progettazione, più corte e sottili che permettono tempi di analisi inferiori e minor consumo di solvente.

Le colonne commerciali sono spesso dotate di fornetti termostatici per tenere sotto controllo la temperatura della colonna fino al decimo di grado centigrado. Il mantenimento di una temperatura costante garantisce di norma cromatogrammi migliori.

Nonostante i solventi impiegati in HPLC siano appositamente purificati, è sempre possibile che contengano contaminanti che potrebbero intaccare la buona funzionalità della colonna. Per ovviare a questo problema e dunque aumentare la vita media delle colonne analitiche si applicano colonne di protezione, più corte delle colonne analitiche, in cui la fase mobile viene fatta passare prima di accedere alla colonna analitica. In sostanza la colonna di protezione funge da filtro. Inoltre serve anche per saturare la fase mobile con la fase stazionaria, minimizzando quindi le perdite di fase stazionaria nella colonna analitica.

Il rivelatore per essere idoneo all'uso in HPLC dovrebbe soddisfare le seguenti caratteristiche:

- Sensibilità adeguata, che ovviamente dipende sia dalle particolari esigenze dell'operatore che dal tipo di campione da analizzare;
- buona stabilità e riproducibilità;
- risposta lineare per più ordini di grandezza;
- tempo di risposta breve;
- elevata facilità d'uso e affidabilità;
- uniformità di risposta nei confronti di tutti gli analiti o al contrario elevata specificità per particolari composti;
- rivelazione non distruttiva;
- piccolo volume interno per evitare allargamento delle bande.

I rivelatori più usati sono ad assorbimento UV, vi sono poi i metodi a fluorescenza (per le proteine), sull'indice di rifrazione, la costante dielettrica, rivelatori elettrochimici, a spettrometro di massa ed altri ancora [6].

6.3 Solar Simulator, SS

Il Simulatore Solare, è un dispositivo che misura la radiazione solare, il dispositivo utilizzato nel nostro laboratorio, presenta un fondo di scala di $2000\text{W}/\text{m}^2$, è un solarimetro ad effetto fotovoltaico, esso ha lo stesso comportamento di un sistema fotovoltaico: produce un segnale elettrico in funzione della luce incidente, risponde in speciale modo alla luce visibile e la sua risposta dipende anche dalla temperatura della cella. I valori misurati da un solarimetro che utilizzi l'effetto fotovoltaico, devono essere corretti in base al valore assunto dalla temperatura. Questa misura può essere fatta grazie ad una termocoppia. Esiste una vasta gamma di simulatori solari che variano in base alla qualità che porta ad una differenza sostanziale di prezzo per i vari modelli.

Il simulatore solare a nostra disposizione usato (Figura 4) per la caratterizzazione delle celle e per definirne la curva caratteristica tensione-corrente è il Simulatore Solare Assemblato Newport mod. 9600 acquistato dalla ditta “ Newport ”.



Figura 4. Solar Simulator

<http://www.yamashitadenso.co.jp/english/product03.html>

Il mod. 96000 è adatto alla simulazione di uno spettro solare indoor a una breve distanza dalla fonte del fascio di luce, ma non garantisce un'uniformità e una corrispondenza spettrale di un simulatore solare classificato AAA. E' caratterizzato da una lampada allo xeno di 150 W e produce un fascio di luce di 1,3 (33 mm) pollici di diametro. Il fascio di luce ha un'energia maggiore rispetto a quello solare, generato attraverso un filtro AM1.5.

Per quantificare l'intensità della radiazione in funzione della posizione del sole e quindi dello spessore di atmosfera attraversato si fa universalmente riferimento al concetto di *Air Mass* (AM) ovvero il rapporto tra la lunghezza del percorso effettivo dei raggi solari $AM = 1/\sin\theta$, dove θ è l'angolo di zenit (Figura 5).

Al variare dell'angolo di incidenza si ottengono:

- Air Mass 0 (AM 0): densità di radiazione solare oltre l'atmosfera (1367 W m^{-2});
- Air Mass 1 (AM 1): densità di radiazione solare sul suolo terrestre a mezzogiorno, in una giornata perfettamente serena con il sole allo Zenith (1000 W m^{-2});

- Air Mass 1.5 (AM 1.5):corrisponde alle condizioni standard per i test fotovoltaici per il confronto di celle tra loro diverse in condizioni univoche.

E' possibile modulare la radiazione in uscita e scegliere un intervallo prestabilito.

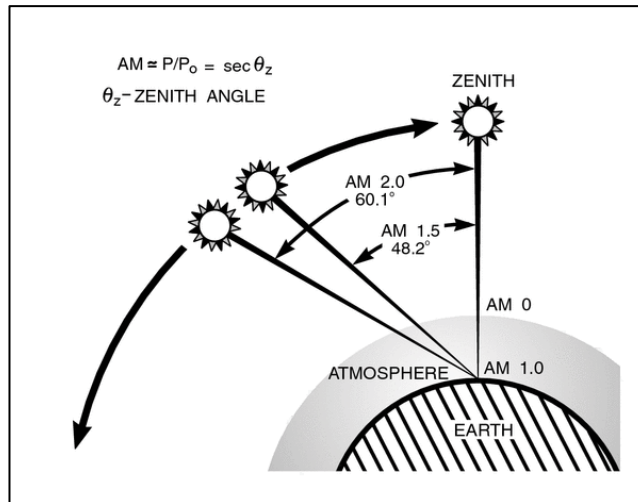


Figura 5. Rappresentazione schematica del cambiamento dell'AM in base all'angolo di zenith tratto dal sito della Newport

<http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>

Bibliografia

[1] "Spettroscopia UV-vis"

http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopia_UV.pdf.

[2] "Elementi di spettrofotometria"

http://www.uniroma2.it/didattica/metodibiotec/deposito/Lezione_1_09_Fondamenti_di_spettrofotometria.pdf.

[3] "La spettroscopia UV-vis"

file:///C:/Users/Susi/Downloads/presentazione_spettroscopia.pdf.

[4] <http://organicavirtuale.altervista.org/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.html>.

[5] "*Undergraduate instrumental analysis - Sixth edition*", J.W. Robinson, E.M.S. Frame, G.M. Frame II, **2005**, Marcel Dekker.

[6] LIBRO "Chimica Analitica Strumentale", Skoog, Leary, **2000**, edizione EdiSES.

Capitolo 7. MATERIALI E METODI

7.1 Introduzione

Come già esposto nel Capitolo 4, ci sono più metodi per costruire una cella solare DSSC, con varie combinazioni dei diversi materiali da utilizzare.

Ad esempio, in alcuni studi e lavori pubblicati viene impiegato un colorante sintetico: il rutenio (R5) il quale permette di raggiungere delle buone efficienze [1]; gli elettrodi possono essere al carbonio, i quali presentano costi minori ma risultano meno efficiente rispetto a quelli utilizzati nel nostro laboratorio, cioè catodi al platino (Figura 1).

Le varie combinazioni possibili inducono dei costi/efficienze differenti, ovviamente il miglior compromesso è quello di riuscire ad ottenere la massima efficienza con i minori costi, utilizzando dei materiali eco-compatibili.

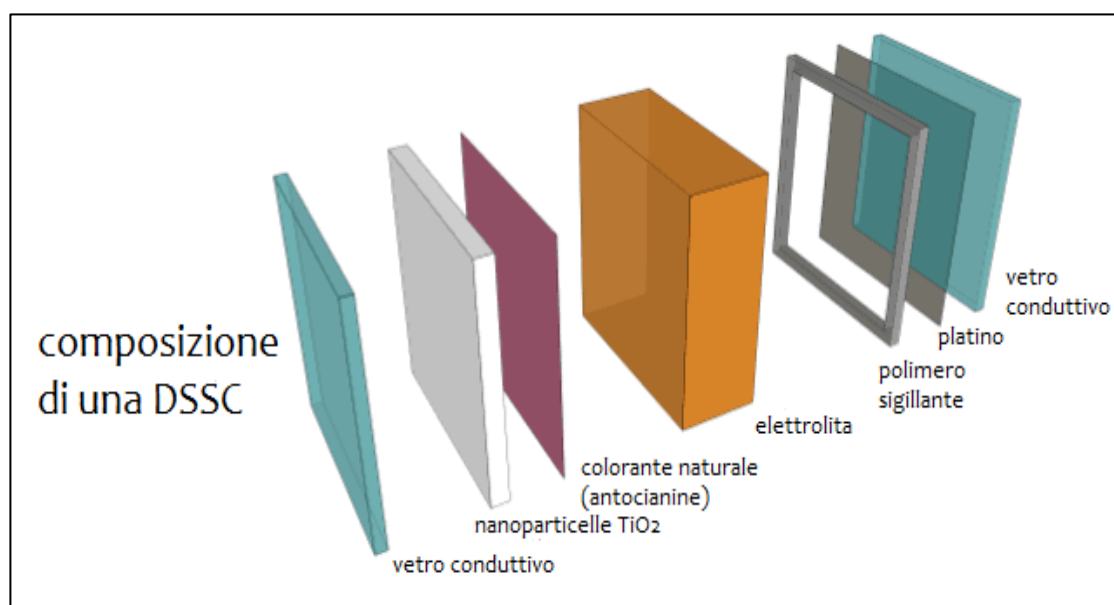


Figura 1. Componenti e struttura cella solare DSSC, sensibilizzata al colorante a base di antocianine

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cp/c3cp55448a#!divAbstract>

7.2 Materiali utilizzati per la costruzione delle DSSC

I materiali utilizzati durante questo studio, per l'assemblaggio delle celle, sono stati acquistati da varie aziende tra le quali Solaronix (una delle aziende leader nella produzione delle *dye solar cell*), Sigma-Aldrich e Dyesol.

Tali sostanze comprendono:

- **[1] Vetrini conduttivi**, TCO30-8, presentano uno spessore di 3 mm; tali vetrini sono rivestiti, su un lato, da un ossido di stagno drogato con fluoro ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

Sono disponibili in diverse dimensioni, da 5 x 5 a 30 x 30 cm, nel nostro caso sono stati utilizzati quelli di dimensioni più piccole (5 x 5). Poi opportunamente tagliati in base alle dimensioni che vogliamo ottenere per le celle.

PRODOTTO	TCO30-8
tipo di vetro	sodalime
spessore vetro	3,0 mm
esecuzione di strato	FTO



Tabella 1. Caratteristiche vetrini

Figura 2. Vetrini utilizzati

Il vetro sodalime è composto da:

- 71-75% di silice (SiO_2);
- 12-16% di soda (ossido di sodio proveniente da polvere di sodio o carbonato di sodio);
- 10-15% di calcite (ossido di calcio proveniente da calcare o carbonato di calcio);
- e una bassa percentuale di altri materiali come i coloranti.

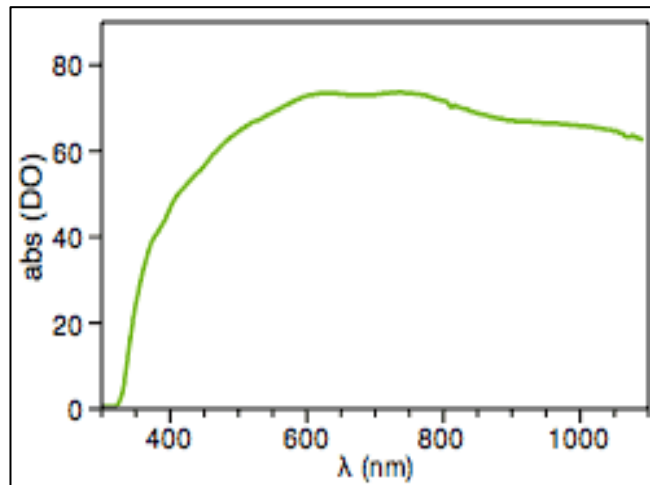


Grafico 1. Trasmissione dello spettro TCO30-8

Oltre ad essere economico, il vetro sodalime, presenta (come si può notare dal Grafico 1) trasmissione elevata, superiore al 65% con lunghezze d'onda comprese tra 500-1000 nm; la trasmissione luminosa rappresenta il rapporto tra il flusso luminoso trasmesso (abs) e il flusso luminoso incidente (λ).

- **[2] Pasta di Titanio**, Ti-Nanoxide 90nrt, pasta contenente circa l'11% in peso di biossido di titanio nanocristallino miscelato con una dispersione di particelle di anatasio (approfondimenti nel Capitolo 4, paragrafo 4.3).

PRODOTTO	Ti-Nanoxide 90nrt
Particelle anatase	20 nm \emptyset
Superficie	~ 60 m ² /g (BET)
Concentrazione	~ 11 % wt.
Diffusione di particelle	400 nm
Veicolo	etanolo, H ₂ O, leganti organici

Tabella 2. Caratteristiche pasta di Titanio

- [3] *Pasta al Platino*, Pt-Catalyst T/SP, è una pasta contenente un precursore chimico del platino, particolarmente adatta come contro-elettrodo nelle *dye solar cell*. Dopo la cottura a 400°C per 30 minuti, si ottiene una strato trasparente di platino adatto per ridurre l'*overpotential* (differenza in potenziale elettrico di un elettrodo senza che sia attraversato da corrente) della coppia redox ioduro/tri-ioduro.



Figura 3. Pasta al Platino

- [4] *Polimero sigillante* con pellicola protettiva, Meltonix 1170-60PF, presenta uno spessore di 25µm; la sigillatura si verifica riscaldandolo fino a 120°C per pochi secondi utilizzando una termopressa (Tabella 3).

PRODOTTO	Meltonix 1170-60PF
agente sigillante	Surlyn®
altezza	20cm
larghezza	30cm

Tabella 3. Caratteristiche polimero sigillante



Figura 4. Polimero sigillante

- [5] *Pasta d'argento*, modello Silver Conductive Paint, è costituita da una miscela di particelle di argento puro e organometallico composto di argento in un mezzo organico. Viene utilizzata per aumentare la conducibilità e favorire il flusso di corrente elettrica nella cella_[2]. Questa viene posizionata nello spazio libero di ogni elettrodo dovuto alla sovrapposizione sfalsata tra di essi. La pasta utilizzata è della ditta RS Components.

7.2.1 Coloranti naturali a base di antocianine o pigmenti

Come spiegato dettagliatamente nel Capitolo 5, sono stati utilizzati i coloranti con antociani estratti durante il lavoro in laboratorio. Nella Tabella 3 vengono riportati tutti i coloranti utilizzati e le rispettive estrazioni. Per ogni colorante sono stati misurati i valori del pH e sono stati effettuati degli studi per verificare quale pH fosse più adatto in termini di rendimento delle celle (Capitolo 7).

vegetale	estrazione
Melanzana	EtOH – H ₂ O/HCl0,1M
Vinacce	MeOH/Soxlet/Rotavapor
Acai	Acetone/Diclorometano/H ₂ O/Rotavapor
Corniolo	H ₂ O/HCl0,1M 24h
Goji	H ₂ O/HCl0,1M 24h
Sambuco	H ₂ O/HCl0,1M 24h
Curcumina	H ₂ O/HCl0,1M 30'

Tabella 3. Coloranti estratti e tipologia di estrazione

Di seguito verranno descritte, per ogni vegetale, le tecniche estrattive che sono risultate essere migliori in termini di quantità, qualità di antociani (grazie ad analisi dei coloranti tramite HPLC, spettroscopia UV-vis e di efficienza all'interno delle celle (test SS) (Capitolo 7 paragrafo 7.3).

- Melanzane

Per le melanzane il primo step consiste nell'immergere 20gr di buccia di melanzana in un beker con 100mL di etanolo per 1h, questa processo serve per eliminare la clorofilla presente all'interno del campione. Trascorso il tempo utile all'estrazione della clorofilla, il campione viene filtrato per eliminare l'etanolo, il quale assume una colorazione appunto verdognola.

Successivamente vengono aggiunti alle bucce 100mL di H₂O acidificata (HCl 0,1M) e si lascia trascorrere una notte. Il mattino seguente il processo di estrazione è terminato, andando ad eliminare le bucce dall'estratto.

- Vinacce

Le vinacce, essendo uno scarto di un processo di lavorazione, hanno subito una fermentazione. La fermentazione trasforma gli zuccheri presenti nell'uva in alcol etilico e le antocianine sono legate a catene di zuccheri per cui, in questo caso, abbiamo una vera e propria trasformazione delle molecole in esame.

Il processo di estrazione di antociani dalle vinacce risulta essere più laborioso rispetto all'estrazione dalla bucce di melanzane. Questo procedimento può essere suddiviso in vari step:

a) FERMENTAZIONE

Viene eseguita fermentazione del composto per circa 3 giorni ad una temperatura di 22°C. La massa fermentata viene quindi filtrata con ovatta per raccogliere le bucce.

b) IDROLISI ACIDA

concentrazione della soluzione di HCl : 3M, temperatura di 100°C, durata 2 ore a riflusso

c) ESTRAZIONE SOXHLET

Viene eseguita una estrazione con metanolo, utilizzando la tecnica Soxhlet. Il metanolo viene portato ad ebollizione in palloni forati: i vapori che si sviluppano, salendo lungo il tubo laterale, entrano nel corpo centrale per poi salire nel refrigerante. Qui condensano e ricadono allo stato liquido fino a riempire l'estrattore al livello del sifone. A questo punto l'estrazione diventa continua, automatica ed autosufficiente con il risultato che il campione nel ditale viene sottoposto ad un ripetuto impregnamento nel solvente puro.

d) CONCENTRAZIONE DELL'ESTRATTO

Per concentrare l'estratto ottenuto in precedenza occorre evaporare il metanolo dalla soluzione: mediante evaporatore rotante (rotavapor). L'estratto presenterà una natura pastosa e una colorazione violaceo scura; viene raschiato dal pallone con ausilio di una spatola e messo in una boccetta di vetro per poi essere utilizzato come *dye* all'interno delle DSSC.

- Acai

Pur mantenendo un buon quantitativo di antociani, le bacche di acai liofilizzate, sono state sottoposte a vari tentativi di estrazione e l'unico che ha fornito dei risultati soddisfacenti è stata una tecnica che prevede vari step e solventi, tra cui anche l'utilizzo di diclorometano il quale, proprio per il principio di eco-sostenibilità dei dispositivi, risulta essere poco adatto

La procedura di estrazione delle bacche acai è stata trovata in letteratura (articolo) e viene abitualmente utilizzata per estrarre antocianine dalla bacche liofilizzate.

Si pesano 5gr di Acai liofilizzato e si immergono in un beker con 30mL di acetone, si tiene sotto agitazione per 5 minuti.

Si filtra il composto in un imbuto dotato di carta filtro, e si aggiunge una miscela 70:30 di acetone (49mL) e H₂O (21mL) la quale viene filtrata nuovamente nell'imbuto.

Si aggiunge un'altra soluzione 70:30 di diclorometano (49mL) e acetone (21mL) e dopo aver filtrato si osserva la separazione di fase, la parte pigmentata (ricca di antocianine) viene prelevata con l'ausilio di una pipetta Pasteur e viene inserita all'interno di un pallone per rotavapor.

Si porta il rotavapor ad una temperatura > 40°C per far evaporare eventuali solventi presenti all'interno dell'estratto.

- Sambuco, Corniolo, Goji

Per Sambuco, Corniolo e Goji è stata utilizzata una procedura semplice in quanto i frutti utilizzati erano freschi. In questo caso sono stati pesati 10gr di frutti i quali, dopo essere stati sminuzzati o pestati son il mortaio, sono stati immersi in 100mL di H₂O/HCl 0,1M per 24h. Trascorso il tempo utile per far agire il solvente, vengono rimosse le bucce e quindi filtrate le soluzioni che saranno subito disponibili per essere utilizzate come coloranti.

- Curcumina

Con la curcumina, la quale è stata acquistata presso Sigma-Aldrich in forma di polvere, sono state provate varie estrazioni del pigmento, tra quelle testate la migliore risulta essere l'impiego di acqua acidificata allo 0,1M, anche se, in tutti le tecniche testate, non è mai avvenuta la piena solubilizzazione del pigmento, per cui, la tecnica ottimale vera e propria non è stata trovata.

Vengono pesate 0,001gr di curcumina a cui vengono aggiunti 100mL di H₂O/HCl 0,1M e messi sotto agitazione per 30m, dopodichè il colorante può essere immediatamente impegnato nelle celle.

7.2.2 Soluzioni elettrolitiche

Buona parte della ricerca è stata dedicata allo studio, realizzazione e impiego di varie soluzioni elettrolitiche allo scopo di individuare quella/e più performanti all'interno dei dispositivi.

L'elettrolita è uno dei componenti chiave del DSSC e le sue proprietà determinano l'efficienza e la stabilità della cella. Questo componente ha essenzialmente il compito di fornire un elettrone ai coloranti e di chiudere il circuito tra anodo e catodo [3]. L'elettrolita che si utilizza nelle DSSC può essere di tre tipi: elettrolita solido, gel o liquido [3,4]. Quest'ultimo può ancora essere diviso in base ai solventi elettrolita utilizzati: organico e elettrolita liquido ionico [4].

I solventi organici in elettrolita liquido sono nitrili come acetonitrile, valeritrile, 3-methoxypropionitrile, carbonato di etilene (CE), carbonato di propilene (PC) e γ -butirrolattone. Invece gli additivi che possono essere usati nei DSSCs sono 4-tert-butylpyridine (TBP) [5,6] e N-methylbenzimidazole (NMBI) [7]. Il catione alcalino imidazolium, che era usato come contro-ione della coppia I - 3 I⁻, viene assorbito dalla superficie del semiconduttore e ha il compito di formare lo strato di Helmholtz [8] che limita il contatto tra il triioduro e il semiconduttore e quindi riduce la ricombinazione tra il triioduro e gli elettroni della banda di conduzione.

Utilizzando questo catione si ottiene un miglioramento del *FF* e l'efficienza di conversione della cella [8]. Inoltre l'elevata solubilità di questo catione in un solvente organico e l'alta attività di ioduro aumentano l'efficienza e la stabilità del colorante. La miglior efficienza del DSSC si è ottenuta utilizzando solventi

organici elettrolitici, soprattutto quelli altamente volatili, usati per la loro efficiente infiltrazione nel film nanocristallino; essi però sono svantaggiosi in quanto hanno una stabilità a lungo-termine minore [9]. Per ovviare al problema negli ultimi anni sono stati sviluppati liquidi ionici che hanno una buona stabilità termica, pressione del vapore trascurabile, elevata conducibilità ionica e alta sensibilità, sia per i materiali organici che inorganici [10].

Le soluzioni elettrolitiche testate durante questa ricerca sono composte da:

- un solvente, in queste prove sono stati utilizzati acetonitrile-valeronitrile (AN-VN) in proporzione 85:15 (v:v) e methoxypropionitrile (MPN);
- la coppia ioduro triioduro formata dall'associazione di vari composti quali: ioduro di litio (LiI), iodio (I₂), guanidina tiocianato (GuSNC), benzimidazolium ioduro (BMII) e metilpropilimidazolium (MPI) in concentrazioni e accoppiamenti diversi;
- additivi, che promettono un aumento delle prestazioni, quali terbutilpiridina (TBP) e piridina (Py).

Lo studio approfondito delle varie soluzioni elettrolitiche che vengono impiegate nelle DSSC ha fatto emergere che, tra le varie tipologie elettrolitiche utilizzate con diversi coloranti, non esiste una vera e propria soluzione per ogni tipo di vegetale impiegato, anche in questo caso, come per le tecniche estrattive, si sono voluti testare vari composti, con o senza additivi, per capire quale soluzione, tra le tante, garantisse un buon risultato per le celle composte dai vari coloranti estratti dai vegetali e testati durante questo dottorato di ricerca.

Nella Tabella 4 sono riportate le varie soluzioni elettrolitiche che sono state testate su tutti i coloranti estratti.

NOME	SOLVENTE	COPPIA REDOX	ADDITTIVI
A6979	AN:VN	BMII 0,6M; Lil 0,1M; I2 0,05M;	/
GRAFIEL	AN:VN	BMII 0,6M; I2 0,04M; GuSNC 0,05M;	TBP 0,28M
A6141	AN:VN	BMII 0,6M; I2 0,05M;	TBP 0,5M
ALFA	AN:VN	MPI 0,6M; Lil 0,1M; I2 0,05M;	/
BETA	AN:VN	MPI 0,6M; I2 0,04M; GuSNC 0,05M;	TBP 0,28M
RO	AN:VN	MPI 0,6M; I2 0,5M;	TBP 0,5M
A	AN:VN	BMII 0,6M; I2 0,03M; GuSNC 0,1M;	TBP 0,5M
D	MPN	BMII 0,6M; I2 0,03M; GuSNC 0,1M;	TBP 0,5M
G1	MPN	Lil 0,7M; I2 0,07M;	/
G2	MPN	Lil 0,7M; I2 0,07M;	Py 0,25M

Tabella 4. Composizione soluzioni elettrolitiche testate

7.3 Strumenti per la realizzazione delle DSSC

Per la realizzazione dei dispositivi sono stati utilizzati molteplici strumenti, alcuni utili per la creazione delle celle e dei vari suoi componenti, mentre altri sono stati impiegati per testare i dispositivi ottenuti ed ottenere così il maggior numero di informazioni.

- *Tagliavetro* (Fig. 5) e *pinza* “spacca-vetro”, questi utensili sono stati impiegati per il taglio delle lastre di vetro da una dimensione di partenza di 30x30cm a 1,5x2,5cm, superficie standard utilizzata per formare la base dell'elettrodo e del contro-elettrodo.



Figura 5. Tagliavetro

<http://faidatemaniam.pianetadonna.it/come-usare-il-tagliavetro-151883.html>

- *Trapano a colonna*, Dremel 300,(Fig. 7) è stato utilizzato (solo per alcune celle) per effettuare due fori nella parte del vetro che funge da contro-elettrodo. Questa procedura permette di creare una cella sigillata (tramite la maschera in polimero); i fori servono per poi inserire la soluzione elettrolitica una volta sigillati i lati della cella.



Figura 7. Trapano a colonna

<http://www.mdn75.it/fermodellismo/strumenti-per-il-laboratorio-di-modellismo/il-trapano-multi-utensile/>

- *Sonicator*, VWR ultrasonic cleaner, impiegato per la pulizia dei vetrini, procedura che si ottiene immergendo i vetri precedentemente tagliati all'interno di un beker con etanolo e sonicati per 2 volte per un periodo di 10 minuti (Fig. 8). Il sonicator è un apparecchio che genera vibrazioni meccaniche ad alta frequenza amplificate sfruttando la corrente elettrica prodotta da un generatore, si creano e sfruttano onde acustiche, in particolare le ultrasoniche. Gli ultrasuoni vengono trasmessi attraverso l'acqua colpendo il contenitore con gli elettrodi a cui sarà trasmessa energia. La sonificazione permette di velocizzare la dissoluzione dei soluti in determinati solventi e nel nostro caso di eliminare le impurità [11] .



Figura 8. Sonicator

<http://www.nirco.com/web/l-6-49-118-1/Ba%C3%B1os-Termostatizados-de-Agua>

- *Forno a muffola*, (Fig. 9) il suo impiego è necessario per effettuare i processi di sinterizzazione del TiO₂ e della pasta al platino sui vetri conduttivi. La sinterizzazione richiede infatti temperature superiori a 400°C.



Figura 9. Forno a muffola

<http://www.fornifocus.it/forni-a-muffola-per-laboratorio.htm>

- Termopressa, (Fig. 10) viene impostata la temperatura a 112°C e vengono inserite le celle al suo interno per un periodo >30" in maniera che il polimero si sciogla e renda le celle sigillate; una buona chiusura è infatti fondamentale per avere dispositivi che durano nel tempo



Figura 10. Termopressa

http://www.italgein.it/contents/it/d623_Termopressa_south.html

- Piastra riscaldante, (Fig. 11) usata per mescolare attraverso agitatori metallici o per riscaldare gli elettrodi con la pasta sinterizzata di biossido di titanio a 70°C per sette minuti circa prima di procedere con il *dye bath*.



Figura 11. Piastra riscaldante

<http://www.chimica-online.it/download/agitatore-magnetico-piastra-riscaldante.htm>

- *Multimetro digitale*, (Fig. 12) è uno strumento di misura elettronico che integra diverse funzioni, definite “campi di misura”, in un'unica unità. Esso è stato utilizzato per identificare il lato conduttivo dei vetri.



Figura 12. Multimetro digitale

<http://www.tecnogas.net/it/products/multimetro-digitale--7>

Il *Multimetro Keithley* è uno strumento che interfacciato ad un pc permette di ottenere le caratteristiche curve I-V e quindi le efficienze dei dispositivi. Il modello utilizzato è il “ Serie 2600A”. Per la caratterizzazione I-V, i multimetri della serie 2600A dispongono di un Software Integrato TSP che permette agli utenti di eseguire rapidamente e facilmente i test senza necessità di programmazione o installare altri programmi. I dati ottenuti sono visualizzati tramite PC (collegato al multimetro stesso) in forma grafica o tabulati ed essere esportati in file per venire utilizzati in fogli di calcolo (Excell). Il multimetro è collegato al Pc tramite un cavo Ethernet.

7.4 Metodo di preparazione di una DSSC

7.4.1 Preparazione del vetrino e identificazione dello strato conduttivo

Il substrato tipico per costruire le celle solari è un vetro piano rivestito su di un lato da un materiale trasparente e conduttivo di ossido (TCO, *Tin Conducting Oxide*); il materiale conduttivo più utilizzato per questo scopo è l'ossido di stagno drogato con fluoro (FTO, *Fluorine Tin Oxide*).

Le lastre di vetro sono quindi conduttive solo da un lato, per questo motivo bisogna assicurarsi di identificare chiaramente il lato appropriato tramite un multimetro.

Il multimetro viene impostato per misurare la resistenza, quando le due punte della sonda vengono appoggiate sul lato del vetrino con l'ossido, la lancetta dello strumento segna 10ohm, valore che può comunque variare a seconda del tipo di vetro utilizzato (Figura 18).

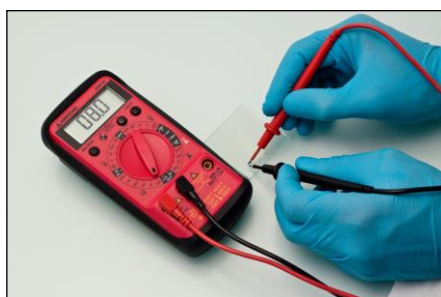


Figura 18. Misurazione con multimetro dello strato di vetro con ossido

7.4.2 Preparazione dell'elettrodo di Titanio

L'elettrodo al Titanio è formato da uno strato di nanoparticelle di biossido di titanio disposte sulla lastra di vetro TCO.

Questo strato si ottiene andando a depositare una pasta che contiene una sospensione di particelle di biossido di titanio, tali particelle hanno dimensioni comprese tra 10 e 40nm per far sì che lo strato risultante sia altamente poroso perché tale superficie sta al centro del principio di funzionamento delle celle, agendo come "spugna" per la luce.

Le nanoparticelle sono preferibilmente formate da cristalli di titanio in fase anatasio poiché altre strutture potrebbero rivelarsi dannose.

La ridotta dimensione di queste particelle potrebbe non catturare una frazione significativa della luce che passa attraverso la cella, diminuendo così l'efficienza

di conversione; questo comportamento può essere aggirato con l'utilizzo di particelle di titanio più grandi, superiori a 100nm, in questo modo le dimensioni dei cristalli sono abbastanza ampie da poter interagire con la luce in modo ottimale.

a) Preparazione del substrato per la deposizione

Il metodo più semplice e diffuso per depositare la pasta di Titania su di un substrato è quello del doctor-blading, esso consiste nel distribuire la pasta sul vetro tramite l'aiuto di un vetrino rigido.

Lo spessore dello strato di biossido è determinato dallo spessore dello scotch utilizzato e posizionato su due lati della lastra di vetro (Figura 19).

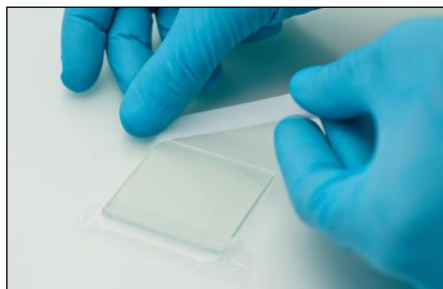


Figura 19. Applicazione dell'adesivo al vetrino (TCO)

Le strisce di nastro adesivo vengono applicate sui bordi del vetrino, coprendo circa 5-7 mm di vetro; il bordo mascherato dal nastro verrà poi utilizzato per tenere i contatti elettrici.

L'efficacia della pasta di Titania si verifica nel tempo, essa deve essere distribuita uniformemente applicando una porzione di pasta vicino al bordo superiore del TCO, tra i due pezzi di nastro, poi con una spatola rigida (meglio con un vetrino da microscopio) si spalma la pasta su tutto il vetro (Figura 20).



Figura 20. Deposizione dello strato di Titanio

Questa fase si conclude con la cottura della pasta di titanio, un processo che assicura il contatto elettrico tra le particelle e una buona adesione delle stesse al substrato di vetro. Tale processo è chiamato sinterizzazione e può avvenire sia in un forno o su di una piastra programmabile.

Nel nostro caso è stato utilizzato il forno a muffola per un periodo di circa 30 minuti a una temperatura di 450°C.

Al vetrino con lo strato di Titanio è stato prima rimosso il nastro adesivo per poi posizionarlo su di una piastra in ceramica; durante il riscaldamento lo strato di Titanio diventa marrone/giallo a causa dell'evaporazione e combustione delle sostanze chimiche non tossiche utilizzate nell'impasto per poi tornare di nuovo bianco o trasparente, segno che il processo di sinterizzazione è concluso in modo ottimale.

Un brusco cambiamento di temperatura potrebbe provocare la rottura del vetro quindi lo si lascia raffreddare all'interno del forno, dopodiché, per conservarlo, lo si posiziona all'interno di un essiccatore in modo che non entri a contatto con l'umidità presente nell'aria.

b) Colorazione dello strato di Titanio

Il biossido di titanio è un semiconduttore bianco, che non assorbe quindi la luce visibile, pertanto è necessario sensibilizzare l'elettrodo con un colorante che deve assorbire quanta più luce possibile dallo spettro del visibile.

Come già descritto nel Capitolo 5, la sensibilizzazione del biossido di titanio con tinture naturali è costituita dall'ammollo del TCO + TiO₂ nel colorante estratto per diverse ore, più a lungo infatti l'elettrodo starà nella tintura e più assorbirà tali pigmenti (24h).

Questo procedimento si può effettuare anche con coloranti sintetici, Il colorante

sintetico più consigliato nella letteratura è invece la sensibilizzazione del rutenio Ruthenizer#535-bisTBA (N719).

La preparazione del colorante sintetico consiste nel miscelare la polvere di rutenio in circa $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ di metanolo o etanolo e mescolarli fino a quando non sono più presenti tracce di solidi visibili.

Tale procedimento, che viene effettuato a temperatura ambiente, potrebbe richiedere diverse ore di tempo, a seconda della concentrazione e dimensione dei granuli in polvere.

Preparata la soluzione di colorante, si procede ponendo lentamente l'elettrodo a bagno nel colorante, tenendo rivolto lo strato di titanio verso l'alto in modo che non si graffi a contatto con il fondo del recipiente (Figura 21).

Una volta chiuso il contenitore si deve attendere per un tempo di 24 ore a temperatura ambiente per poi rimuovere l'elettrodo che risulterà pronto dopo averlo pulito con lo stesso solvente che si è utilizzato per estrarre il colorante e lasciato asciugare (si può utilizzare anche un phon, per velocizzare il processo di asciugatura).

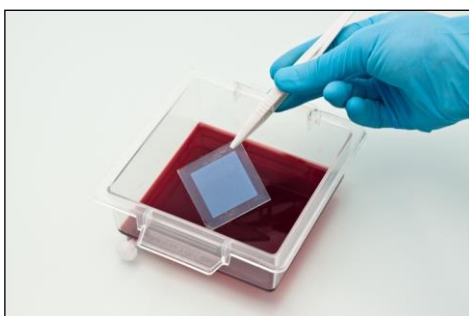


Figura 21. Vasca contenente colorante in cui immergere il vetrino

Una volta compiuta questa operazione, l'elettrodo deve essere immediatamente assemblato per evitare una degradazione dello stesso.

Un elettrodo opportunamente sensibilizzato non mostra alcun settore bianco ma una tintura uniforme (Figura 22).

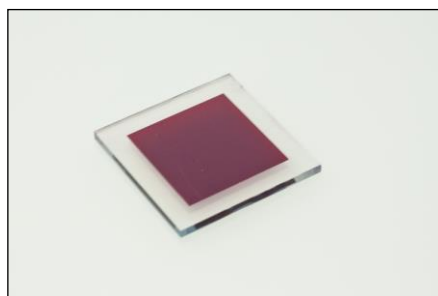


Figura 22. Elettrodo al titanio e colorante pronto per l'assemblamento

7.4.3 Preparazione dell'elettrodo al Platino

Il montaggio completo di una DSSC richiede un catodo, l'anodo (TiO_2) è il punto in cui avviene la separazione di carica, il catodo raffigura quindi il contro-elettrodo, spesso rappresentato da platino e carbonio, anche se non è necessario impiegare entrambi; nel nostro caso è stato utilizzato solo il platino anche se il carbonio è più facile da preparare e più economico, l'elettrodo al platino dà migliori prestazioni.

Un efficiente catodo si ottiene mediante deposizione, nel nostro caso *doctor-blading*, di uno strato di platino su un vetrino TCO, il contro-elettrodo sarà attivo solo dopo la cottura del vetrino con platino, tale procedura deve essere fatta al più presto dopo la deposizione per tenere minor tempo possibile il platino alla luce. La cottura è stata effettuata, come per l'elettrodo in Titania, all'interno di un forno a muffola a una temperatura di 410°C per 20minuti.

In caso non si possa utilizzare subito il contro-elettrodo per il montaggio della cella, lo si deve posizionare al buio e al riparo dall'umidità, una volta pronto per l'assemblaggio deve essere riattivato ripetendo l'operazione di cottura.

L'elettrodo risultante è uno strato invisibile di platino, la sua attività catalitica può essere testata, prima di continuare l'assemblaggio, mettendo una goccia di perossido di idrogeno sul vetrino, si noteranno infatti delle bolle che indicano il platino attivo e quindi corretto (Figura 23). Se si effettua questa prova di attività del platino, si deve poi eliminarne ogni traccia di utilizzo del perossido di idrogeno tramite acqua deionizzata.

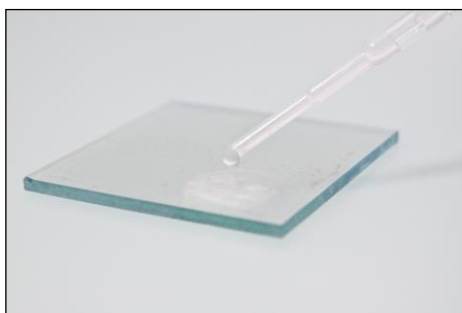


Figura 23. Test con perossido di idrogeno su contro-elettrodo al platino

7.4.4 Preparazione dell'elettrodo al carbone

Come riportato nel paragrafo precedente, il catodo delle celle solari *dye* è spesso fatto in platino ma anche il carbonio dimostra interessanti attività catalitiche.

L'alternativa al carbonio, anche se presenta efficienze minori, è più facile ed economica da realizzare, e questo rende i contro-elettrodi al carbonio di grande interesse per scopi didattici.

Ci sono due metodologie per formare l'elettrodo al carbonio:

- utilizzando una matita;
- utilizzando una candela.

La matita è una comoda fonte di carbonio ed è molto facile da applicare, basta coprire la superficie di interesse della lastra di vetro (TCO) con questo materiale, in questo modo l'elettrodo è pronto da utilizzare, senza bisogno di cottura (Figura 24).



Figura 24. Deposizione dello strato di carbonio con l'utilizzo di una matita

L'altro modo per ottenere il contro-elettrodo di carbone è attraverso la deposizione di fuliggine tramite l'utilizzo di una candela accesa.

Si prende il vetro (TCO) con il lato conduttivo rivolto verso il basso, circa 10 cm sopra la fiamma della candela, il carbonio, dalla combustione della cera si trasforma in fumo, rendendo la deposizione sul vetrino di colore nero (Figura 25).



Figura 25. Formazione del contro-elettrodo utilizzando una candela

Anche questo processo è molto veloce, infatti, è sufficiente che il vetrino sia ricoperto da uno strato omogeneo colorato dal grigio al nero; prima di utilizzare il contro-elettrodo bisogna lasciare raffreddare il vetrino.

7.4.5 Unione degli elettrodi

Dopo la preparazione dell'anodo di titanio e del suo contro-elettrodo a base di platino (o carbonio) il passo successivo è quello di assemblare i due elettrodi in un'unica cella solare.

Una volta che i due elettrodi saranno uniti, i lati attivi dell'anodo e del catodo saranno in contatto, quindi il biossido di titanio/colorato dovrà "affrontare" il contro-elettrodo di platino, questo distacco tra le due lastre sarà attenuato tramite l'aggiunta di una soluzione elettrolitica.

Tale unione può essere fatta in vari modi:

- *Cella aperta*, è un approccio più veloce e rapido in cui si ottiene una configurazione a celle aperte mettendo i due elettrodi uno contro l'altro in modo che lo strato di Titanio colorato aderisca a quello del platino.

Questo tipo di configurazione, però, non riuscirà a permettere che l'elettrolita si mantenga attivo per un periodo di tempo lungo, a causa di un'evaporazione spontanea della soluzione elettrolitica, tale metodo quindi risulta utile nel caso in cui si debbano testare rapidamente le celle così realizzate.

Sia durante questa fase che in quella a cella chiusa, è importante posizionare le

due lastre di vetro in maniera sfalsata in modo da lasciare spazio per i contatti elettrici (Figura 26).

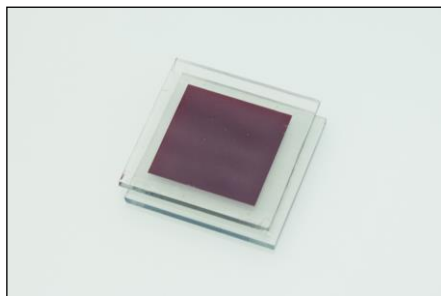


Figura 26. Posizionamento corretto dei due elettrodi

Per unire i due vetrini e tenere quindi gli elettrodi assieme si utilizzano delle clip (Figura 27).

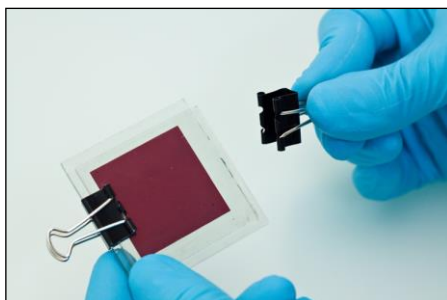


Figura 27. Cella aperta chiusa con le clip

Dopo questo procedimento la cella deve essere immediatamente riempita di elettrolita prima che l'aria presente nell'ambiente la danneggi (Figura 28).

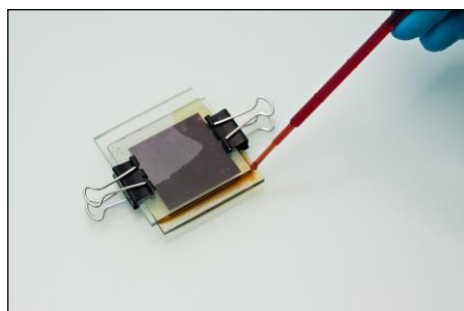


Figura 28. Riempimento della cella aperta con soluzione elettrolitica

- *Cella chiusa*, il secondo approccio è quello che ci fornisce una cella solare più durevole nel tempo, in questo caso gli elettrodi sono sigillati tramite una guarnizione, nel nostro caso è stato utilizzato un polimero sigillante (Meltonix 1170-60PF), in modo che la soluzione elettrolitica rimanga confinata all'interno

della cavità presente tra i vetri. Questo approccio richiede certamente uno sforzo maggiore ma consente di operare per un periodo di tempo indeterminato, è necessario infatti praticare dei fori attraverso il catodo che saranno utilizzati per riempire la cella con la soluzione elettrolitica durante l'ultima fase.

È possibile ordinare i vetri TCO già forati, nel nostro caso invece abbiamo utilizzato un trapano a colonna con una punta al (non ricordo), questa operazione è molto delicata in quanto bisogna stare attenti a non rigare lo strato di platino precedentemente fissato nel vetro TCO, la soluzione ideale sarebbe quella di effettuare i buchi prima di depositare la pasta che va a formare il contro-elettrodo (Figura 29).

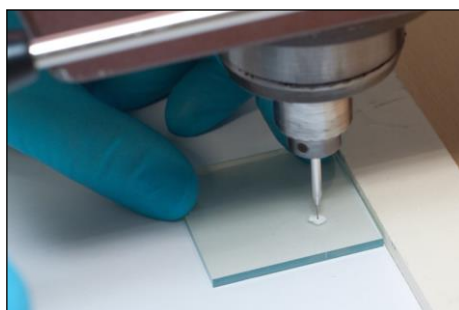


Figura 29. Perforazione del vetrino TCO tramite trapano a colonna

I fori praticati nella lastra sono due, uno per far entrare l'elettrolita e l'altro per far uscire l'aria, devono essere posizionati sugli angoli opposti della cella senza però coincidere nella parte dove ci sarà la guarnizione, le dimensioni vanno da 1.0 a 0.5 mm ad una distanza dal vertice di 1,5 e 2 cm. Nel nostro caso sono stati effettuati dei fori di diametro pari a 1 mm e distanti 2 cm dal bordo.

La guarnizione deve essere tagliata e deve ricalcare il perimetro della cella con un'aggiunta di 3 mm su tutti i quattro lati (Figura 30).



Figura 30. Ritaglio del polimero sigillante

Dopodiché bisogna disporre con cura il polimero sigillante intorno alla zona dove è presente lo strato del titanio colorato, senza che si sovrappongono (Figura 31).

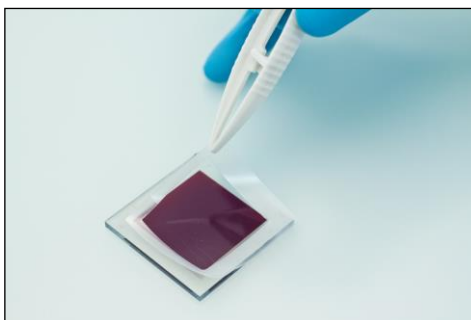


Figura 31. Posizionamento della guarnizione su vetrino TCO con TiO_2 e colorante

Un'altra cosa importante è lasciare un bordo dell'elettrodo leggermente scoperto per lasciare spazio, come nel caso della cella con clip, ai contatti elettrici.

Per far saldare il polimero ai lati dei vetrini si deve applicare calore e pressione in tutta la guarnizione, lo si può fare sia utilizzando una pressa a caldo o uno strumento simile, la temperatura deve arrivare a 119°C per far sì che il polimero sia sigillato in maniera corretta alle lastre di vetro (Figura 32).

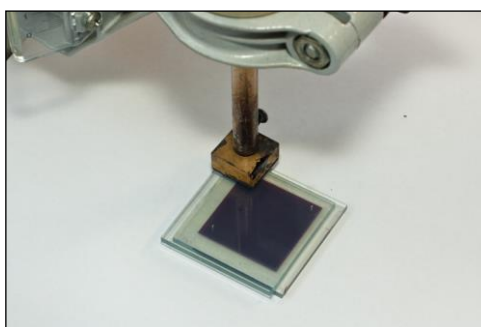


Figura 32. Operazione di sigillatura dei vetrini e polimero

Ora si deve procedere direttamente al riempimento con la soluzione elettrolitica, prima che gli elettrodi siano danneggiati dall'aria e dall'umidità.

Il riempimento avviene tramite una siringa o una pipetta, esso risulterà completo se non saranno presenti bolle d'aria all'interno della cella, le quali sono dannose per un corretto utilizzo del dispositivo (Figura 33).

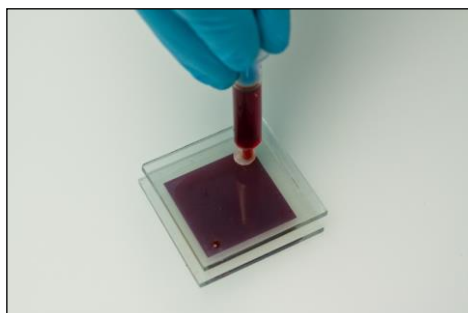


Figura 33. Riempimento della cella con soluzione elettrolitica tramite siringa

Si devono pulire poi, con un panno di carta i lati della cella, per non ostacolare il riempimento dei fori, che verrà effettuato nella fase successiva.

Una volta che la soluzione elettrolitica viene inserita all'interno della cella, si devono chiudere i due fori utilizzati per il suo riempimento, come metodologia si può utilizzare sia quella effettuata per sigillare la cella, che del semplice silicone, in entrambi i casi bisogna assicurarsi che i forellini siano puliti e non presentino residui dell'elettrolita che potrebbe contrastare l'effetto del film sigillante/silicone (Figura 34).

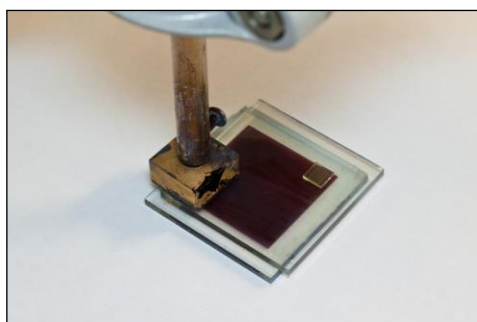


Figura 34. Chiusura dei fori con polimero sigillante e pressa a 110°C

Dopo aver eseguito queste procedure, la cella DSSC è pronta per l'uso, se tutte le parti sono state realizzate correttamente la cella potrà funzionare per un periodo illimitato.

Per migliorare la raccolta di corrente è possibile applicare ai bordi degli elettrodi un materiale più conduttivo, dipingendo i lati per i contatti con una vernice d'argento, la quale appunto permette un miglior flusso di energia elettrica generata dalla cella solare.

Bibliografia

- [1] “*Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells*”, C. Chen, M. Wang, J. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabei, C. Ngoc, J. Decoppet, J. Tsai, C. Graetzel, **2009**, ACS, Vol. 3, n° 10, pp. 3103-3109.
- [2] “*Glass frit overcoated silver grid lines for nano-crystalline dye sensitized solar cells*”, W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, J. S. Song, **2006**, Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 183, n°1-2, pp. 133-137.
- [3] “*High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes*”, R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuiryama, A. Sato, B. H. Susan, N. Tanabe, M. Watanabe, **2004**, Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 164, n° 1-3, pp. 87-92.
- [4] “*High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes*”, T. Asano, T. Kubo, Y. Nishikitani, **2004**, Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 164, n° 1-3, pp. 111-115.
- [5] “*On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-tert-butyl pyridine as additive to the electrolyte*”, M. Durr, A. Yasuda, G. Nelles, **2006**, AIP, Vol. 89.
- [6] “*Quantification of the Effect of 4-tert-Butylpyridine Addition to I-/I³⁺-Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Solar Cells*”, G. Boschloo, L. Häggman, A. Hagfeldt, **2006**, J. Phys. Chem., Vol. 110, n° 26, pp. 13144-13150.
- [7] “*Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells*”, M. Gorolov, L. Khloo, **2008**, Dalton Transaction, Vol. 20, pp. 2655-2666.
- [8] “*Review of Recent Progress in DyeSensitized Solar Cells*”, F-T. Kong, S. Dai, K. Wang, **2007**, Publishing Corporation Advances in OptoElectronics, Vol. 13, pp. 13.
- [9] “*A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells*”, H- Jhoung, D. Wong, C. Wan, Y. Wang, T. Wei, **2009**, Electrochemistry Communication, Vol. 11, n° 1, pp. 209-211.
- [10] “*Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator*” W. Kubo, T. Kitamura, K.Hanabusa, Y.Wada, S. Yanagida, **2002**, Chemical Communications, n° 4, pp. 374-375.

- [11] Suslick K. S., Science, **1990**, vol.247, p.1439.
- [12] "Spettroscopia UV-vis"
http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopia_UV.pdf.
- [13] "Elementi di spettrofotometria"
http://www.uniroma2.it/didattica/metodibiotec/deposito/Lezione_1_09_Fondamenti_di_spettrofotometria.pdf.
- [14] "La spettroscopia UV-vis"
file:///C:/Users/Susi/Downloads/presentazione_spettroscopia.pdf.
- [15] <http://organicavirtuale.altervista.org/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.html>.
- [16] "*Undergraduate instrumental analysis - Sixth edition*", J.W. Robinson, E.M.S. Frame, G.M. Frame II, **2005**, Marcel Dekker;
- [17] LIBRO Chimica Analitica Strumentale, Skoog, Leary, **2000**, edizione EdiSES.

Capitolo 8. RISULTATI

In questo Capitolo verranno illustrati e analizzati i risultati ottenuti dai test effettuati in laboratorio tramite le varie strumentazioni utilizzate per caratterizzare i dispositivi, gli estratti e le soluzioni elettrolitiche. Una volta identificate le estrazioni più adatte a seconda del tipo di vegetale studiato sono state effettuate analisi tramite HPLC preparative (paragrafo 6.3.2) e spettroscopia UV-Vis degli estratti (paragrafo 6.3.1), poi sono stati effettuati dei test sulle soluzioni elettrolitiche tramite l'analisi al simulatore solare, strumento che ha permesso di ottenere le efficienze dei vari dispositivi (paragrafo 6.3.3). Ulteriori studi sono stati dedicati all'influenza del pH e della temperatura degli estratti, tentando di trovare pH e temperatura di estrazione più adatta per ogni colorante.

Come illustrato nel Capitolo 5, paragrafo 5.3, sono state studiate sette tipologie vegetali, elencate nella Tabella 1 dove vengono riportate le tecniche estrattive utilizzate in quanto ritenute migliori in termini di potere estraente, il rispettivo contenuto di antocianine o pigmenti e i singoli test effettuati.








VEGETALE	ESTRAZIONE	TEST EFFETTUATI
 Acai	diclorometano/acetone/H ₂ O Rotavapor	- UV-vis - HPLC - SS - pH test
 Vinacce	Soxhlet/metanolo Rotavapor	-UV-vis - HPLC - SS - pH test
 Melanzane	acqua acidificata 0,1M	- UV-vis - HPLC - SS - pH test - T test
 Sambuco	acqua acidificata 0,1M	- UV-vis - HPLC - SS - pH test - T test
 Goji	acqua acidificata 0,1M	- UV-vis - HPLC - SS - pH test - T test
 Corniolo	acqua acidificata 0,1M	- UV-vis - HPLC - SS - pH test - T test
 Curcumina	etanolo	- UV-vis - SS - pH test - T test

Tabella 1. Vegetali testati, tecniche estrattive utilizzate, contenuto antocianine/pigmenti e test effettuati per ogni estratto.

8.1 Analisi HPLC-preparative

Le analisi effettuate tramite l'HPLC-preparative sono state effettuate in Turchia, durante i periodi di lavoro svolto all'interno dei laboratori del Prof.re Mahmut Kus presso l'università di Selcuk.

La Tabella 2 espone i valori di settaggio della strumentazione utilizzata per ottenere i dati relativi alla tipologia di antocianine presenti e alla loro quantità all'interno dell'estratto.

Parametri	Valori
Colonna	Perkin Elmer C18, 25cm x 4.6 mm I.D., particelle 5 µm
Fase mobile	[A] acqua:acido formico (9:1), [B] acetonitrile:acqua:acido formico (5:4:1)
Portata	1mL/min
Temp. Colonna	25°C
Rivelatore	UV-VIS, 518 nm
Iniezione	20µm
Campioni	Estratti vegetali
Tempo di scansione	40,10 min

Tabella 2. Valori settaggio HPLC

Gli standard di riferimento impiegati in questo test sono le tre tra le antocianine maggiormente presenti nei vegetali, nello specifico:

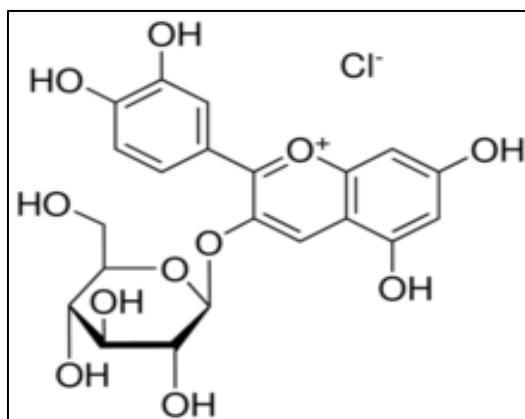


Figura 1. Cyanidin-3-O-Glucoside Chloride

- Kuromanine Chloride (Cyanidin-3-O-Glucoside Chloride) (Figura 1)

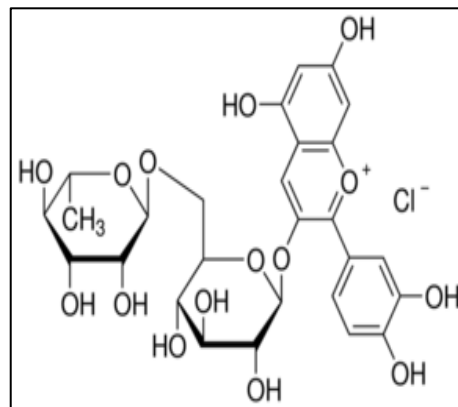


Figura 2. Cyanidin-3-O-Rutinoside Chloride

- Keracyanin Chloride (Cyanidin-3-O-Rutinoside Chloride) (Figura 2)

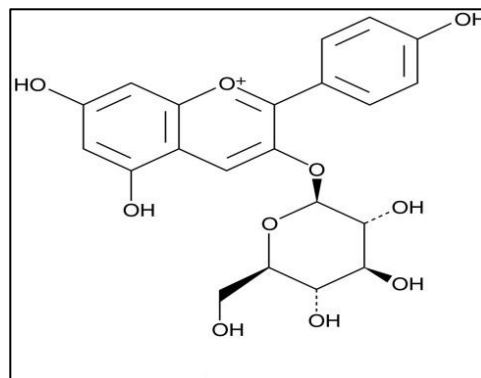


Figura 3. Pelargonin 3-Glucoside

- Callistephin Chloride (Pelargonin 3-Glucoside) (Figura 3)

Per prima cosa è stato settato lo strumento con i tre standard scelti come riferimento (Tabella 3), i grafici seguenti mostrano i relativi picchi campionati durante il settaggio:

Standard	Tempo di lettura (min)
75 PPM Kuromanin Chloride Analytical Standard	24,37
75 PPM Keracyanin Chloride Analytical Standard	25,07
75 PPM Callistephin Chloride >97% (Hplc)	25,01

Tabella 3. Rilevamento tempo di lettura Standard

Una volta rilevato il tempo di lettura degli standard è stato fatto un primo esperimento esaminando tre tipologie di vegetali ottenuti con diverse estrazioni, due per campione (Tabella 4):

Colorante	Estrazione 1	Estrazione 2
Vinacce	metanolo/Soxhlet/Rotavapor	diclorometano/acetone/H ₂ O/Rotavapor
Melanzane	H ₂ O acidificata 0,1M	metanolo/Rotavapor
Acai	H ₂ O acidificata 0,1M	diclorometano/acetone/H ₂ O/Rotavapor

Tabella 4. Esperimento 1

Gli spettri ottenuti mostrano come, a seconda dell'estrazione effettuata, la concentrazione di antocianine cambia.

In dettaglio, i grafici ottenuti dal test sulle Vinacce (Grafico 1 e Grafico 2), mostrano che l'estrazione in Soxhlet e metanolo rispetto a quella effettuata con diclorometano/acetone/H₂O ha un maggior potere di estrazione per *Pelargonidin 3-Glucoside* (Callistephin Chloride) raggiungendo i 16,04 mV rispetto i 11,43 mV ottenuti con la seconda estrazione. Per quanto riguarda *Cyanidin 3-O-Rutinoside Chloride* (Keracyanin Chloride), in entrambi i casi il valore si aggira attorno ai 6 mV. Risulta assente invece, in entrambe le estrazioni, la *Cyanidin-3-O-Glucoside Chloride* (Kuromanine Chloride).

Vinacce MeOH

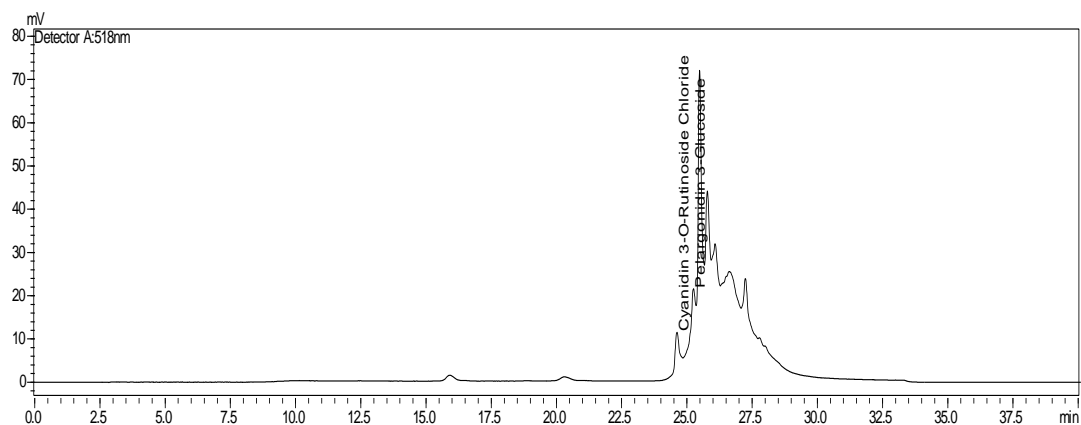


Figura 4. HPLC Vinacce estratte in Metanolo

Vinacce DICL/ACET/H₂O

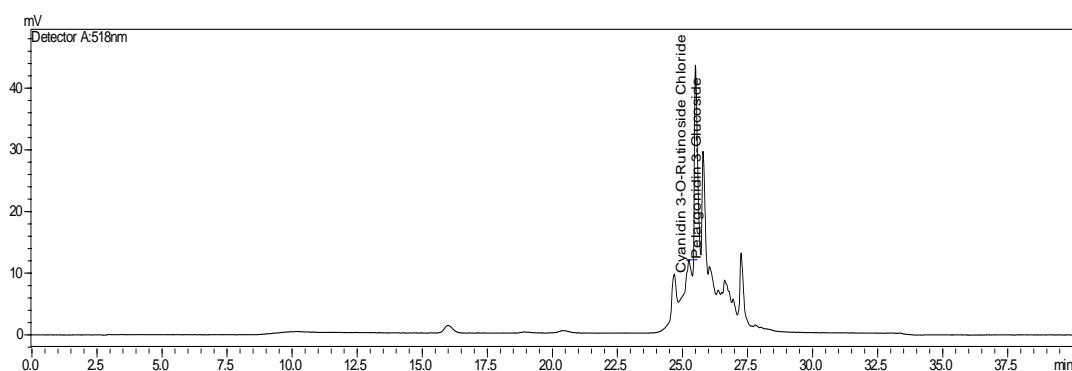


Figura 5. HPLC, Vinacce estrazione DICL/ACET/H₂O

VINACCE MeOH/SOX	1	2	3	Diluition	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O-Glucoside	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0
Cyanidin 3-O-Rutinoside	3,27	3,17	3,13	0,5	6,55	6,34	6,26	6,39	0,15
Pelargonin-3-Glucoside	5,79	5,71	5,64	0,5	11,59	11,41	11,28	11,43	0,15

Tabella 5. Valori HPLC, Vinacce estratto in metanolo

VINACCE DICL/AC/H ₂ O	1	2	3	Diluition	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O-Glucoside	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0
Cyanidin 3-O-Rutinoside	3,27	3,17	3,13	0,5	6,55	6,34	6,26	6,39	0,15
Pelargonin-3-Glucoside	5,79	5,71	5,64	0,5	11,59	11,41	11,28	11,43	0,15

Tabella 6. Valori HPLC, Vinacce estratto in dicl/acet/H₂O

Gli spettri ottenuti dalle Melanzane mostrano che l'estrazione con H₂O acidificata 0,1M è più efficiente. Nell'estrazione con metanolo sono presenti solo due dei tre standard, *Cyanidin 3-O Rutinoside Chloride* e *Pelargonidin 3-Glucoside* (Figura 3) mentre l'estrazione con H₂O/HCl presenta anche *Cyanidin 3-O Glucoside Chloride* (Figura 4).

Melanzane MeOH/Rotavapor

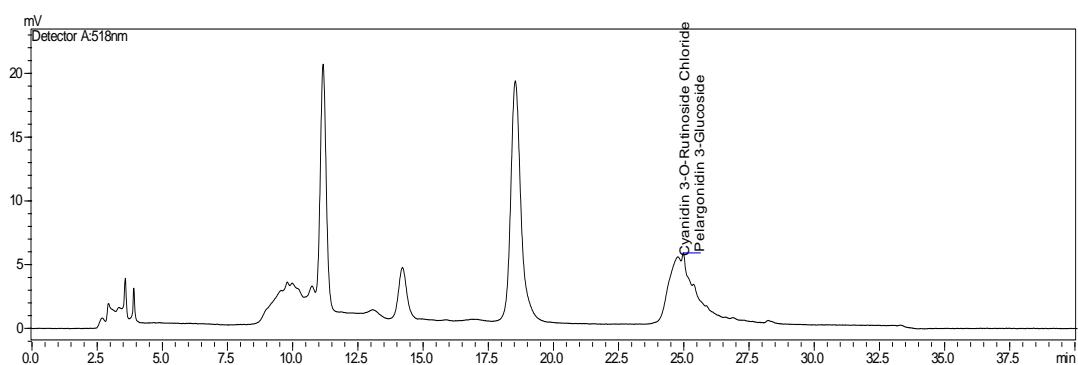


Figura 6. HPLC, Melanzane estrazione metanolo

Melanzane H₂O/HCl

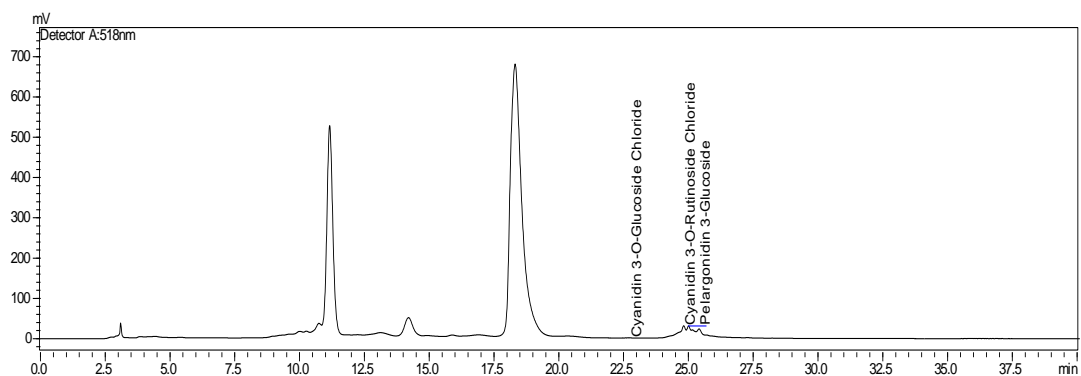


Figura 7. HPLC, Melanzane estrazione acqua acidificata

MELANZANE H ₂ O/HCl	1	2	3	Diluition	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O-Glucoside	0,01	0,01	0,02	0,5	0,03	0,03	0,03	0,03	0
Cyanidin 3-O-Rutinoside	13,01	12,75	12,91	0,5	25,99	25,49	25,82	25,77	0,26
Pelargonin-3-Glucoside	6,27	6,29	6,39	0,5	12,54	12,57	12,79	12,63	0,13

Tabella 7. Valori HPLC, Melanzane estratte in acqua acidificata

MELANZANE MeOH/ROT	1	2	3	Dilution	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O-Glucoside	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0
Cyanidin 3-O-Rutinoside	3,61	3,61	3,71	0,5	7,22	7,23	7,39	7,28	0,1
Pelargonin-3-Glucoside	2,36	2,33	2,32	0,5	4,71	4,66	4,64	4,67	0,04

Tabella 8. Valori HPLC, Melanzane estratte in metanolo

Per quanto concerne l'Acai i grafici mostrano che entrambe le estrazioni sono buone, ma i valori di *Cyanidin 3-O-Rutinoside Chloride* e *Pelargonidin 3-Glucoside* risultano essere il doppio nell'estrazione con diclorometano rispetto a quelli ottenuti con la seconda estrazione (vedi Tabelle 8 e 9). Mentre *Cyanidin 3-O-Glucoside Chloride* è presente solo nell'estratto con H₂O acidificata e non in quella ottenuta tramite diclorometano, come mostrato nei Figure 8 e 9 sottostanti.

Acai H2O/HCl

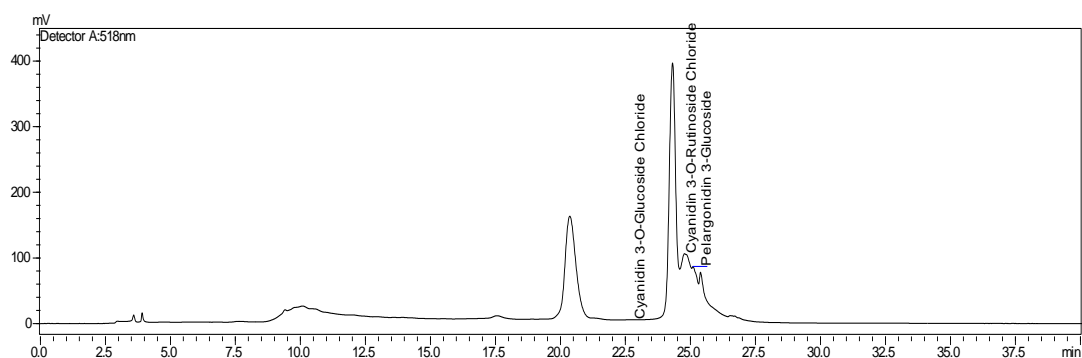


Figura 8. HPLC, Acai estrazione in acqua acidificata

Acai DICL/AC/H₂O

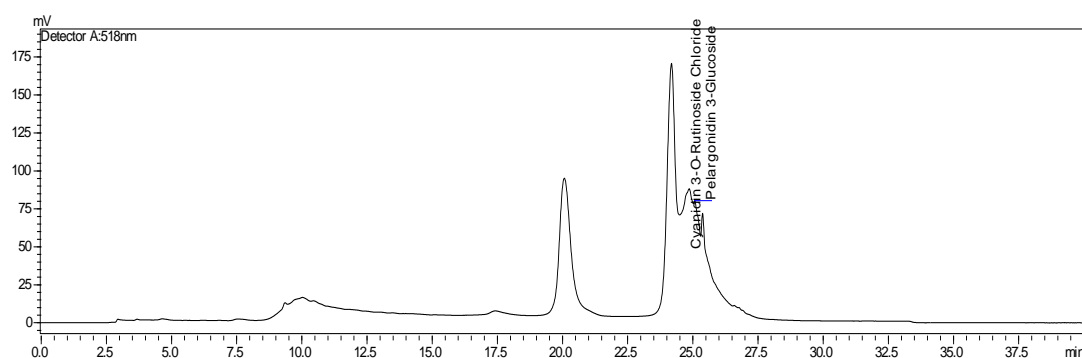


Figura 9. HPLC, Acai estrazione in dicl/acet/H₂O

ACAI H2O/HCl	1	2	3	Dilution	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O- Glucoside	0,03	0,03	0,11	0,5	0,05	0,06	0,22	0,11	0,09
Cyanidin 3-O- Rutinoside	55,47	55,78	55,45	0,5	110,93	111,57	110,9	111,13	0,38
Pelargonin-3- Glucoside	26,34	26,28	24,2	0,5	52,68	52,55	52,4	52,54	0,14

Tabella 9. Valori HPLC, Acai estratto in acqua acidificata

ACAI DlCl/AC/H2O	1	2	3	Dilution	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O- Glucoside	0	0	0,2	0,25	0	0	0,06	0,02	0,04
Cyanidin 3-O- Rutinoside	51,46	55,86	38,52	0,25	205,83	223,45	154,09	194,45	35,05
Pelargonin-3- Glucoside	25,44	26,09	24,64	0,25	101,75	104,37	98,55	101,56	2,92

Tabella 10. Valori HPLC, Acai estratto in dicl/acet/H₂O

Grazie all'acquisizione di questi dati è stato possibile identificare il tipo di estrazione più efficiente in termini di qualità e quantità di antocianine presenti:

3. Vinacce: MeOH/SOX/ROT
4. Melanzane: H2O/HCl
5. Acai: DlCl/AC/H2O

I restanti coloranti sono stati analizzati una volta identificata l'estrazione più idonea, in questo caso il test effettuato per identificare la miglior tecnica estrattiva è stato fatto tramite Simulatore Solare (SS) come descritto nel Paragrafo 7.4.

Dai Grafici e tabelle sottostanti possiamo vedere che il Goji (Figura 10) presenta un buon quantitativo di *Cyanidin 3-O-Rutinoside Chloride* rispetto agli altri due standar che sono presenti in quantità minime.

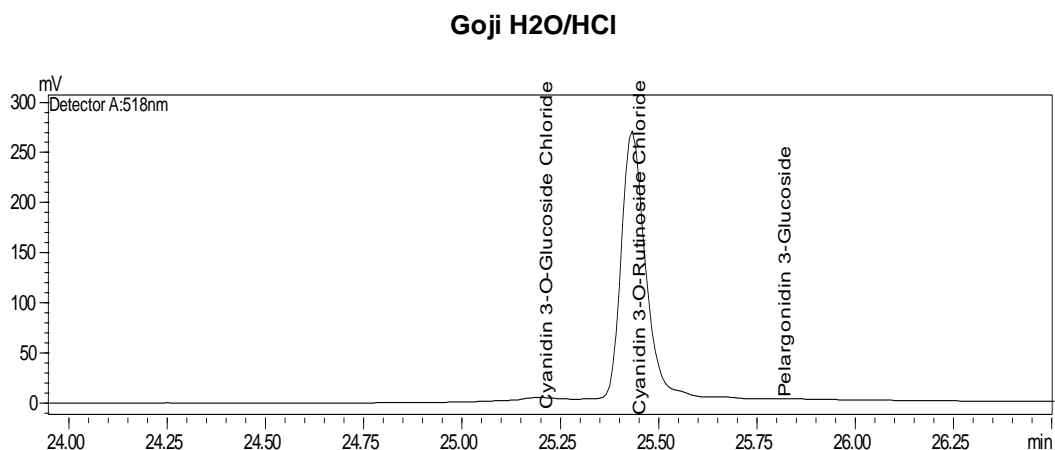


Figura 10. HPLC, Goji estrazione in acqua acidificata

GOJI H2O/HCl	1	2	3	Dilution	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O-Glucoside	0,84	0,96	0,89	-	0,84	0,96	0,89	0,9	0,06
Cyanidin 3-O-Rutinoside	32,61	33,32	32,64	-	32,61	33,32	32,64	32,85	0,42
Pelargonin-3-Glucoside	0,06	0,07	0,08	-	0,06	0,07	0,08	0,07	0,01

Tabella 11. Valori HPLC, Goji estratto in acqua acidificata

Il Corniolo invece risulta essere ricco di *Cyanidin 3-O-Glucoside* mostrando un picco a 270mV, sono assenti i restanti standard: *Cyanidin 3-O-Rutinoside* e *Pelargonidin-3-O-Glucoside* (Figura 11).

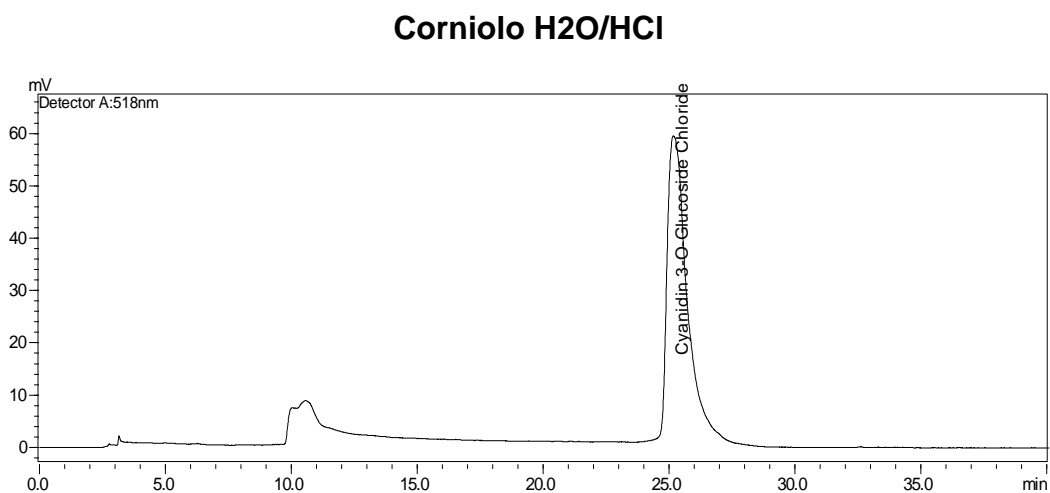


Figura 11. HPLC, Corniolo estrazione in acqua acidificata

CORNIOLA H2O/HCl	1	2	3	Dilution	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O- Glucoside	45,72	42,02	46,36	0,17	274	258	278	270,2	10,61
Cyanidin 3-O- Rutinoside	-	-	-	0,17	0	0	0	0	0
Pelargonin-3- Glucoside	-	-	-	0,17	0	0	0	0	0

Tabella 12. Valori HPLC, Corniola estratto in acqua acidificata

Il Sambuco presenta tutti e tre gli standard di riferimento, anche se *Cyanidin 3-O-Glucoside* risulta essere l'antocianina più abbondante all'interno dell'estratto, come si può notare dal Grafico 8 e dalla relativa Tabella 13.

Sambuco H2O/HCl

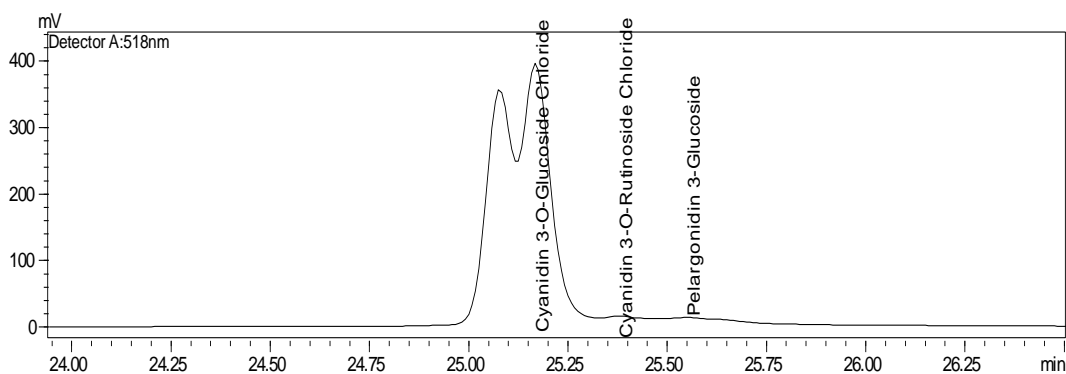


Figura 12. HPLC, Sambuco estrazione in acqua acidificata

SAMBUCO H2O/HCl	1	2	3	Dilution	Real value 1	Real value 2	Real value 3	Mean	Standard deviation
Cyanidin 3-O- Glucoside	30,88	34,98	32,24	0,05	617,72	699,56	644,82	654,08	41,69
Cyanidin 3-O- Rutinoside	0,27	0,43	0,47	0,05	5,46	8,52	9,4	7,79	2,07
Pelargonin-3- Glucoside	0,85	0,83	0,82	0,05	17,04	16,62	16,52	16,73	0,28

Tabella 13. Valori HPLC, Sambuco estratto in acqua acidificata

La Tabella 14, va a raggruppare i risultati ottenuti tramite l'analisi HPLC-preparative, essa mostra come Acai e Sambuco presentano maggiori quantitativi di antocianine prese come riferimento. In specifico Acai presenta *Cyanidin 3-O-Rutinoside* a 194,46 mV e *Pelargonidin 3-Glucoside* a 101,56mV,

mentre il Sambuco ha elevati valori di *Cyanidin 3-O-Glucoside*, con picco a 654,03mV, seguito dal Corniolo che presenta un buon valore di 270,2 mV.

Standard	Vinacce	Melanzane	Acai	Goji	Corniolo	Sambuco
Cyanidin 3-O-Glucoside	0	0,03	0,02	0,9	270,2	654,03
Cyanidin 3-O-Rutinoside	6,02	25,77	194,46	32,85	0	7,79
Pelargonidin 3-Glucoside	16,44	12,63	101,56	0,07	0	16,73

Tabella 14. Risultati HPLC per gli estatti testati

Nel Paragrafo 6.4 vengono confrontati questi risultati con quelli ottenuti tramite le caratteristiche curve I-V delle celle ottenendo così un quantitativo maggiore di informazioni.

8.2 Analisi UV-Vis

Le analisi spettroscopiche UV-Vis sono state utili per comprendere lo spettro di assorbimento dei vari estratti testati e avere informazioni relative ai coefficienti di estinzione molare e alla capacità di assorbimento della luce visibile.

Nella Tabella 15 vengono riportati i valori di calibrazione dello strumento durante l'acquisizione dei dati, è stato scelto un range di scansione che va da 400 nm a 700 nm, per ogni estratto testato. Come descritto nel Capitolo 6, paragrafo 6.3, la radiazione della luce visibile con λ compresa tra circa 400 e 700 nm, rappresenta una porzione molto piccola dello spettro elettromagnetico. All'interno di tale regione dello spettro ci sono tutti i colori che si vedono quando una luce bianca attraversa un prisma e che in ordine decrescente di lunghezza d'onda sono: rosso, arancione, giallo, verde, celeste, indaco, violetto.

Tipo di misura	Scansione Lunghezza D'Onda
Acquisizione Dati	Abs
Inizio acquisizione Dati	700,00 nm
Fine acquisizione Dati	400,00 nm
Velocità di scansione	600 nm/min
Intervallo di campionamento	1.00 nm
Ritardo	0 sec
Tempo di ciclo	0.0 min
Repliche	1
Auto Zero prima di ogni analisi	off
Larghezza slit	4.00 nm
PTM Voltage	Auto1
Lamp Change Mode	Auto
Lamp Change Wavelength	340,00 nm
Alta risoluzione	on
Lampada D2	on
Lampada W1	on
R/S reverse	off
Attenuazione	nessuna

Tabella 15. Parametri settaggio strumentazione UV-Vis

Come si può vedere dal Figura 13, l'Acai ha un range di assorbimento tra 480 e 540nm con picco massimo a 525nm.

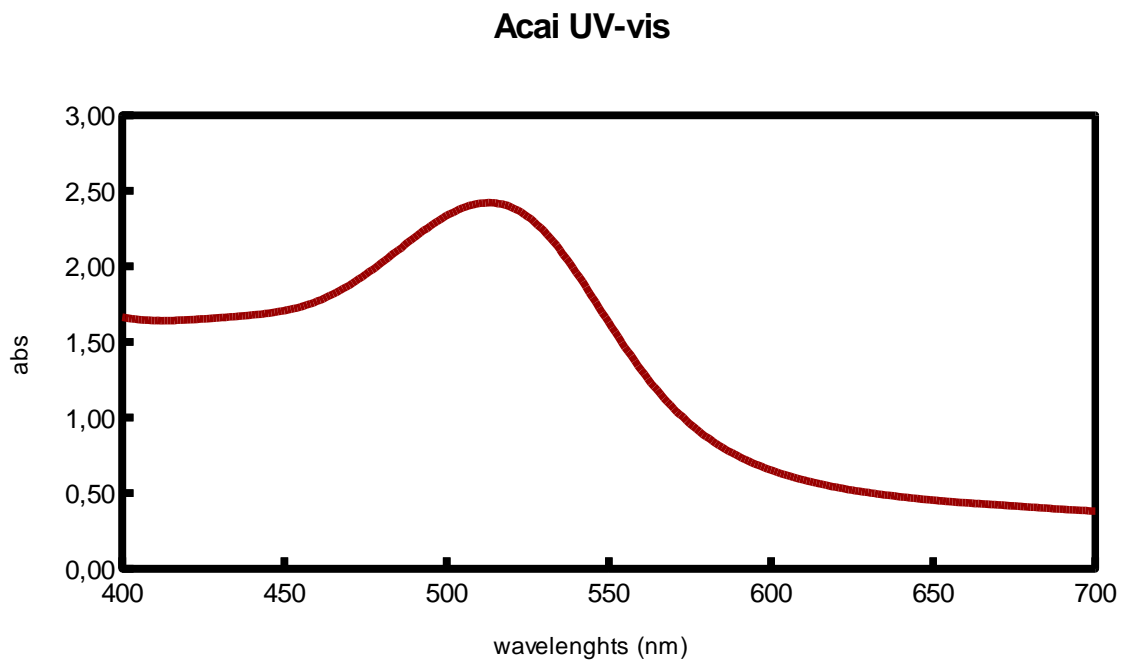


Figura 13. Spettro assorbimento Acai

Le Melanzane (Figura 14) hanno dei valori di assorbanza molto più bassi rispetto all' Acai, infatti il picco di assorbanza è di 0,7 a 400nm, con un andamento decrescente all' aumentare della lunghezza d'onda.

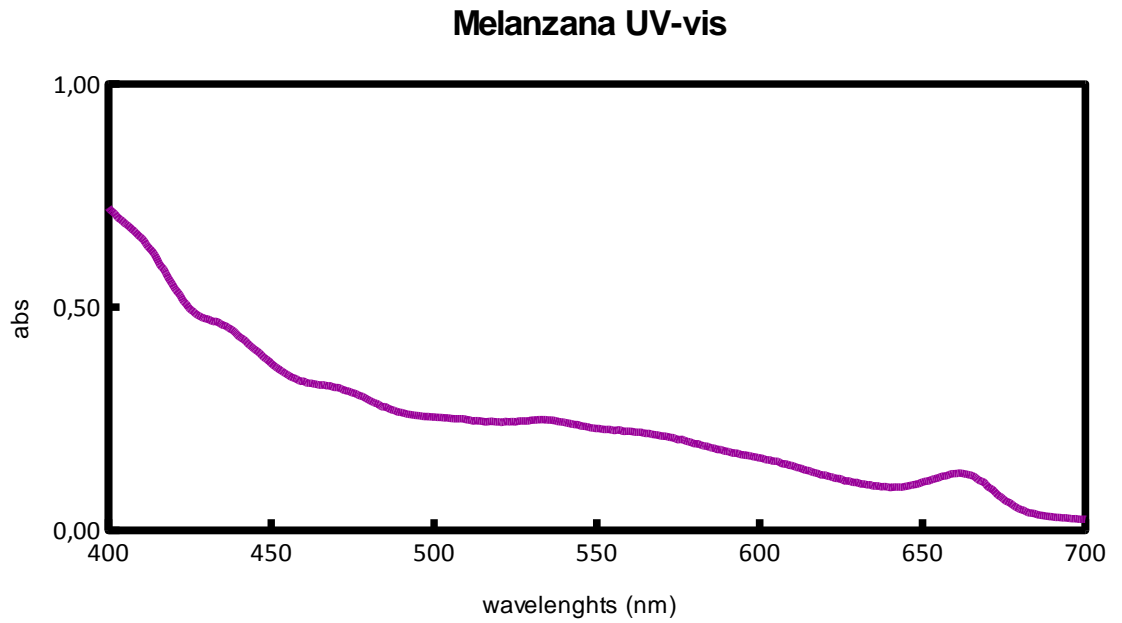


Figura 14. Spettro assorbimento Melanzane

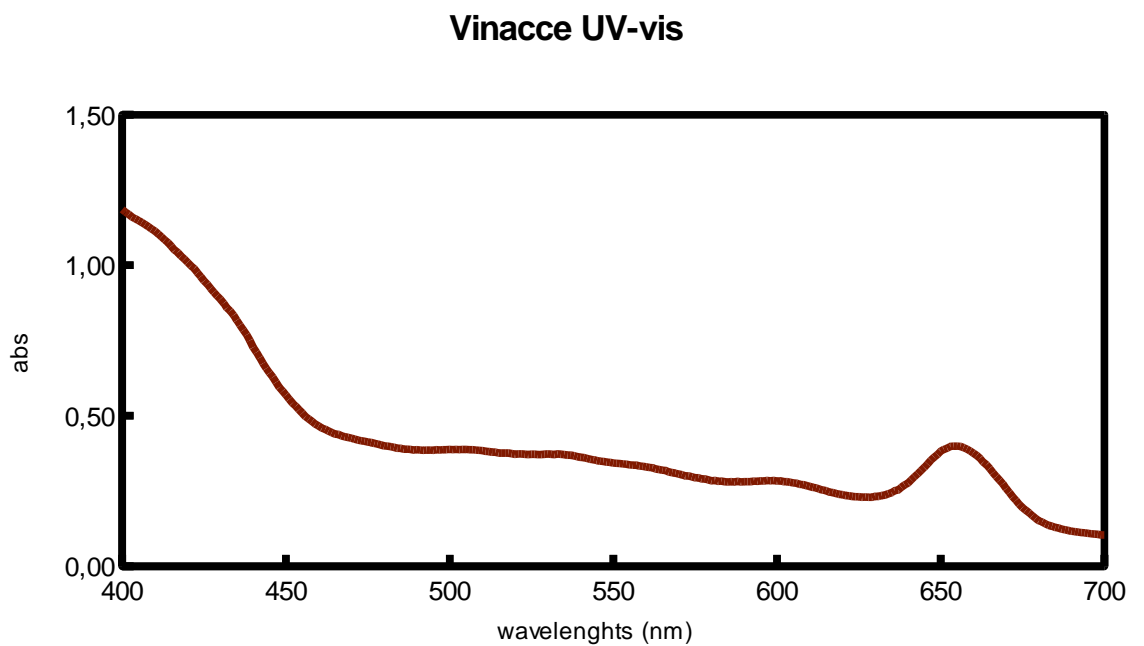


Figura 15. Spettro assorbimento Vinacce

Le Vinacce assorbono principalmente nell'UV e si nota un picco nel vicino infrarosso, a 410nm con 1,2. L'assorbanza decresce dopo i 450nm per poi avere un picco di 0,5 a 655nm, lunghezza d'onda corrispondente al rosso (Figura 15).

Il Corniolo, come si evince dal Figura 16, assorbe poco nelle lunghezze d'onda che vanno da 550 a 700nm, presenta invece un buon range di assorbimento tra i 400 e 500 nm.

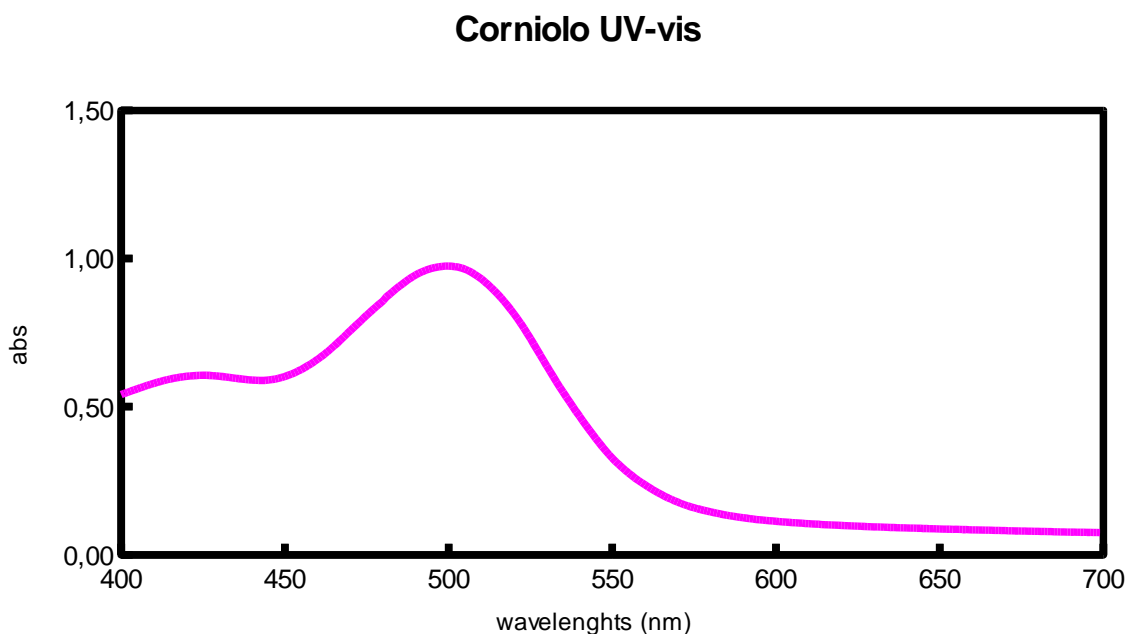


Figura 16. Spettro assorbimento Corniolo

Il Sambuco ha uno spettro di assorbimento molto simile a quello del Corniolo, con dei valori di assorbimento leggermente più bassi (0,8) e spostati verso le lunghezze d'onda di 500-550 nm (Figura 17). A conferma di ciò si possono mettere in relazione i dati delle principali antocionine presenti nel corniolo e sambuco (vedi paragrafo 9.1 Tabella 14) che dimostrano la presenza dello stesso componente (*Cyanidin 3-O-Glucoside*).

Sambuco UV-vis

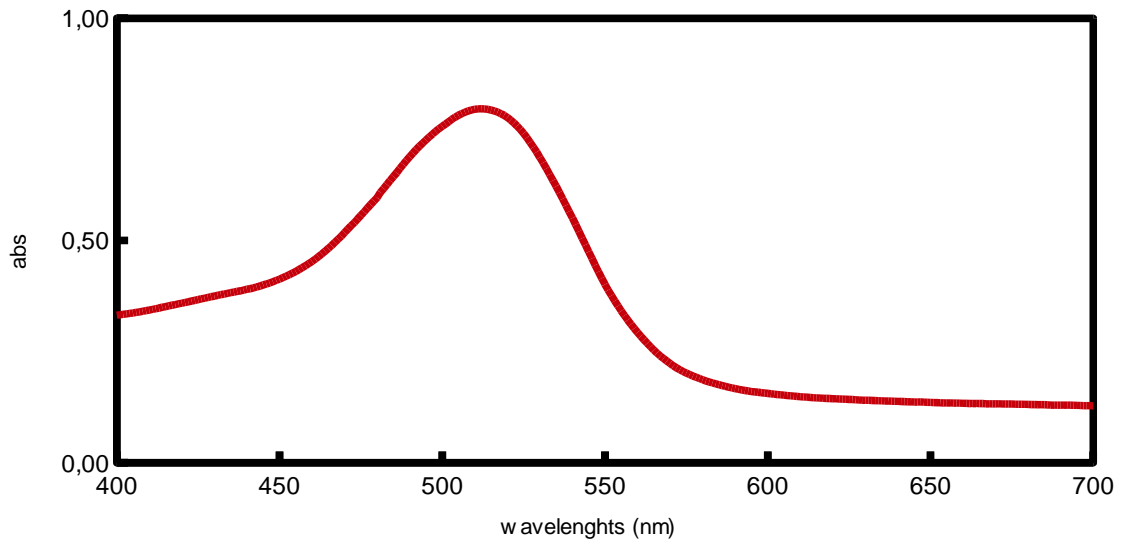


Figura 17. Spettro assorbimento Sambuco

La forma della curva UV-Vis dell'estratto del Goji è sostanzialmente simile a quelle precedenti (corniolo e sambuco), con la differenza di un assorbimento leggermente più esteso nel range del visibile (Figura 18). L'antocianina di riferimento è (*Cyanidin 3-O-Rutinoside*) diversa dalle precedenti. Vedi tabella 14, paragrafo 9.1.

Goji UV-vis

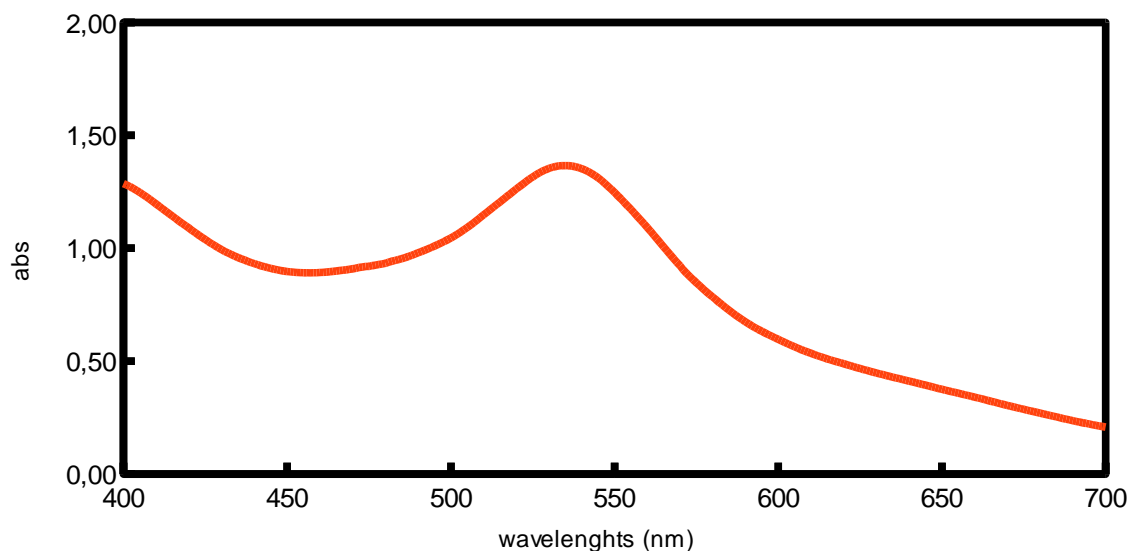


Figura 18. Spettro assorbimento Goji

La Curcumina risulta essere invece l'estratto che presenta un range di assorbimento massimo a circa 430nm, con una crescita costante tra i 470 e 700nm (Figura 19).

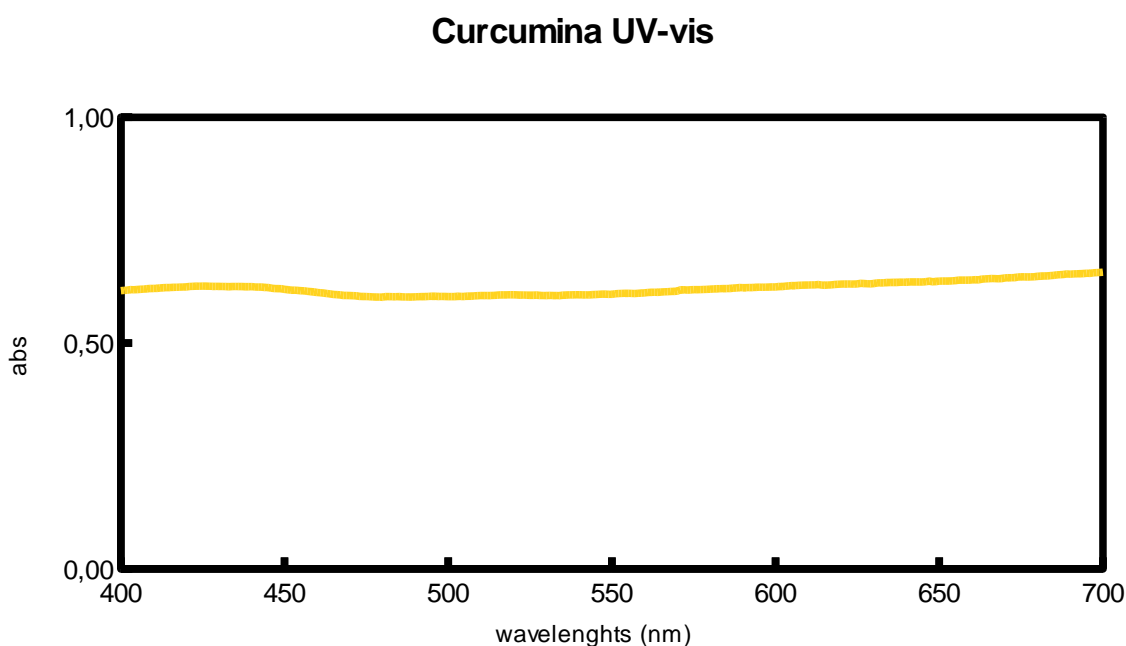


Figura 19. Spettro assorbimento Curcumina

La Tabella 16 espone, per ogni estratto, il punto di massimo assorbimento e la relativa lunghezza d'onda

campione	Lunghezza d'onda (nm)	Adsorbanza (abs)
acai	525	1,76
melanzane	410	0,72
vinacce	490	0,96
corniolo	500	0,98
sambuco	525	0,79
goji	540	1,42
curcumina	430	0,65

Tabella 16. Lunghezze d'onda e assorbimento dei campioni testati

Come si può notare dalla Tabella 16, l'Acai presenta un livello di assorbanza di 1,76 ad un con picco a 525 nm, nel Figura 20, che raggruppa i vari grafici ottenuti, si può notare meglio come l'acai presenta un'assorbanza e un range maggiore di assorbimento.

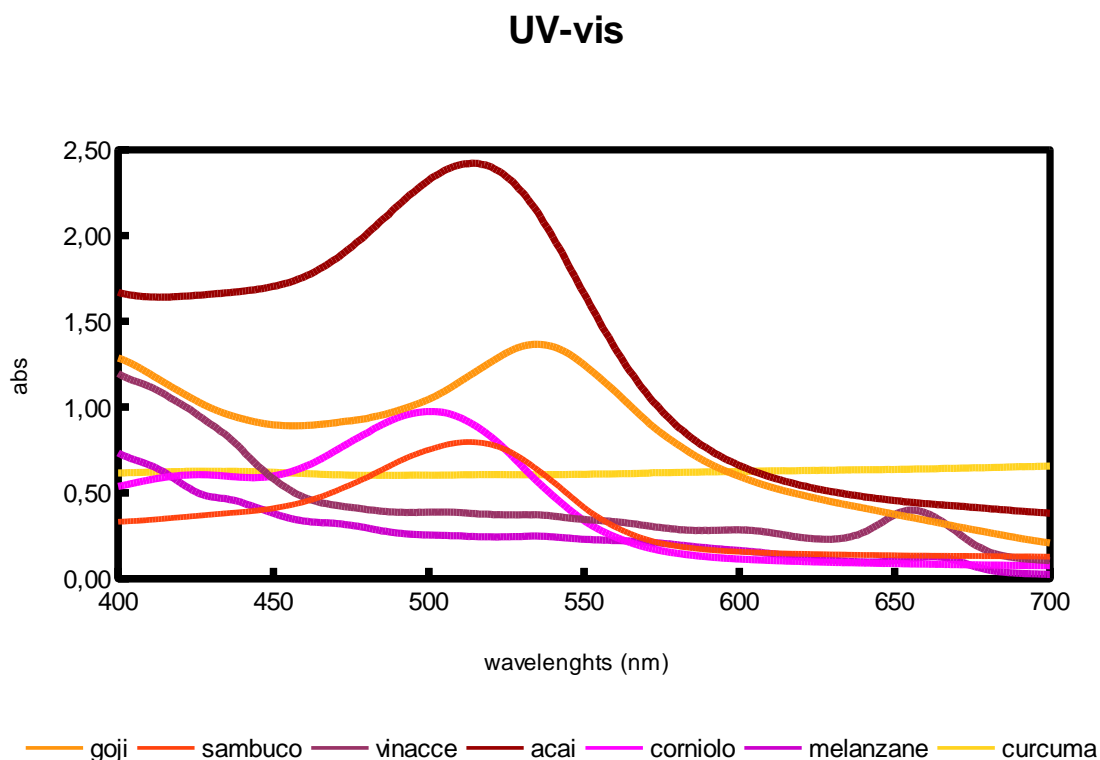


Figura 20. Spettri di assorbimento a confronto dei campioni testati

8.3 Test sulle soluzioni elettrolitiche

Come descritto nel Capitolo 4 (paragrafo 4.4), l'elettrolita contiene la coppia redox iodio-ioduro che è fondamentale per il corretto funzionamento di una DSSC (rigenerazione elettronica del colorante), inoltre contiene additivi che possono far variare sensibilmente le prestazioni di una cella in base al colorante utilizzato. In questo paragrafo verranno mostrati i risultati ottenuti con 10 soluzioni elettrolitiche utilizzate discriminatamente con i coloranti relativi. Gli elettroliti testati variano tra loro per alcuni componenti (Capitolo 6, paragrafo

6.1.3, Tabella 4).

In dettaglio, le Tabelle seguenti mostrano i risultati ottenuti da questo studio, i parametri presenti vanno a definire le performance di una cella fotovoltaica, (Capitolo 2, paragrafo 2.5) indicano rispettivamente:

- I_{sc} , *densità di corrente di corto circuito*: è data dall'efficienza del dye a raccogliere la luce, è la capacità di iniettare elettroni all'interno del TiO_2 e l'abilità del semiconduttore di trasportarli all'elettrodo;
- V_{oc} , *corrente di circuito aperto*: è data dalla differenza degli elettroni nel livello di Fermi del TiO_2 e il potenziale redox dell'elettrolita;
- FF , *fill factor o fattore di riempimento*: fornisce la riduzione della potenza reale rispetto a quella prodotta, $I_{sc} \times V_{oc}$. E' principalmente controllato dalla resistenza totali delle DSSC.
- η ($EFF\%$): l'efficienza di una cella solare (eq. 8.1) è la densità fornita al punto operativo, divisa per la densità di potenza della luce incidente, P_{in} :

$$(8.1) \quad \eta = (J_{max} \cdot V_{max}) / P_{in} = P_{outmax} / P_{inmax}$$

P_{inmax} = potenza massima della radiazione solare incidente

P_{outmax} = potenza elettrica massima in uscita

L'efficienza è legata a e e a V_{OC} attraverso il FF (eq. 8.2):

$$(8.2) \quad \eta = (J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF / P_{inmax})$$

Quindi J_{SC} , V_{OC} , FF e η definiscono le performance di una cella fotovoltaica e servono per valutare le producibilità energetiche delle diverse celle solari.

Di seguito vengono riportate le curve IV e relative tabelle delle celle con i diversi elettroliti utilizzati. Alcune celle non soddisfano i requisiti minimi di generazione di corrente. La configurazione del sistema di test prevede un valore minimo accettabile di corrente intorno agli 0.5 mA. Per le celle che non raggiungono tale target il sistema di monitoraggio non fornisce valori coerenti, infatti gli andamenti di tensione e corrente si discostano notevolmente dalla tipica forma della curva IV caratteristica (per es. utilizzando estratto da bacche del Gojj). Questo significa che la forza elettromotrice sviluppata dalla cella non è significativa. I relativi valori delle efficienze calcolati prossimi allo zero sono

comunque inconsistenti e i valori di FF, noto anche il suo significato geometrico, non quantificabili; in alcuni casi i risultati negativi sono riportati a scopo di sottolineare come sia significativo l'utilizzo di additivi negli elettroliti.

La Tabella 17 mostra la composizione delle soluzioni elettrolitiche A e D.

Soluzione elettrolitica	Solvente	Coppia redox	Additivi
A	AN:VN	BMII 0,6M; I2 0,03M; GuSNC 0,1M;	TBP 0,5M
D	MPN	BMII 0,6M; I2 0,03M; GuSNC 0,1M;	TBP 0,5M

Tabella 17. Composizione soluzione elettrolitica A e D

La soluzione elettrolitica A è formata da BMII 0,6M; I2 0,03M; GuSNC 0,1M in una soluzione di AN:VN con l'aggiunta di 0,5M di TBP; la soluzione elettrolitica D presenta gli stessi composti, disciolti però in una soluzione di MPN al posto di AN:VN.

A	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	/	/	/	/
acai	0,34	81	0,34	0,01%
corniolo	0,26	219	/	/
curcumina	/	/	/	/
goji	0,44	287	/	/
melanzane	/	/	/	/
sambuco	0,18	229	/	/

Tabella 18. Risultati ottenuti con l'utilizzo dell'elettrolita A

D	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	/	/	/	/
acai	0,27	164	/	/
corniolo	0,24	218	/	/
curcumina	/	/	/	/
goji	0,45	277	/	/
melanzane	/	/	/	/
sambuco	0,37	282	/	/

Tabella 19. Risultati ottenuti con l'utilizzo dell'elettrolita D

Come si può notare mettendo a confronto i risultati della Tabella 18 e 19 non ci sono differenze sostanziali, queste due soluzioni non hanno fornito dei risultati

soddisfacenti: le celle formate con Vinacce, Curcumina e Melanzane non hanno fornito alcun flusso elettrico, mentre i risultanti vegetali mostrando delle I_{sc} molto basse con relative efficienze insufficienti a garantire una corrente rilevabile dalla strumentazione, con il risultato di avere nulli i parametri elettrici. Nelle Tabelle 21 e 22 vengono mostrati i risultati ottenuti dall'utilizzo degli elettroliti A6141 e A6979, queste soluzioni sono composte entrambe da BMII 0,6M; I₂ 0,05M in AN:VN. Nella soluzione A6979 all'interno dei composti è presente anche Lil 0,1M mentre per l'A6141 è presente TBP 0,5M come additivo.

A6141	I_{sc}	Voc	FF	EFF%
vinacce	/	/	/	/
acai	0,28	280	1	0,08%
corniolo	0,06	92	0,53	0,00%
curcumina	/	/	/	/
goji	0,02	219	0,99	0,00%
melanzane	/	/	/	/
sambuco	0,21	236	0,92	0,05%

Tabella 20. Risultati ottenuti con l'utilizzo dell'elettrolita A6141

A6979	I_{sc}	Voc	FF	EFF%
vinacce	/	/	/	/
acai	2,67	359	0,55	0,53%
corniolo	1,05	266	0,93	0,26%
curcumina	3,66	464	0,59	1,00%
goji	0,05	55	1	0,00%
melanzane	/	/	/	/
sambuco	1,43	339	0,64	0,31%

Tabella 21. Risultati ottenuti con l'utilizzo dell'elettrolita A6979

Soluzione elettrolitica	Solvente	Coppia redox	Additivi
A6141	AN:VN	BMII 0,6M; I ₂ 0,05M;	TBP 0,5M
A6979	AN:VN	BMII 0,6M; Lil 0,1M; I ₂ 0,05M;	/

Tabella 22. Composizione soluzione elettrolitica A6141 e A6979

I risultati mostrano che l'elettrolita A6979 ha ottenuto risultati migliori rispetto A6141.

L'elettrolita A6141 non ha fornito risultati soddisfacenti per nessun vegetale testato, probabilmente la composizione BMII 0,6M e I2 0,05M (Tabella 22) abbassa la banda di conduzione del TiO₂ per cui non avviene un'iniezione elettronica efficace, per quanto riguarda la presenza dell'additivo TBP potrebbe in questo caso aver peggiorato la situazione, come vedremo in seguito paragonando gli elettroliti che presentano additivi.

La soluzione elettrolitica A6979 invece ha riportato dei buoni risultati per Acai, e Curcumina fornendo con quest'ultimo colorante l'1% di efficienza, infatti abbiamo una Jsc di 3,66 mA, Voc di 464mV e FF pari a 0,59. Le celle formate da Vinacce, Corniolo, Goji, Melanzane e Sambuco invece non hanno lavorato con questo tipo di soluzione elettrolitica.

Gli elettroliti G1 e G2 sono paragonabili tra loro, come i precedenti, in quanto sono composti da Lil 0,7M; I2 0,07M in MPN; G2 presenta inoltre l'aggiunta di Py 0,25M (Tabella 23).

Soluzione elettrolitica	Solvente	Coppia redox	Additivi
G1	MPN	Lil 0,7M; I2 0,07M;	/
G2	MPN	Lil 0,7M; I2 0,07M;	Py 0,25M

Tabella 23. Composizione soluzione elettrolitica G1 e G2

I risultati di questi due elettroliti, elencati nelle Tabelle 24 e 25, mostrano una notevole differenza: G1 è risultato essere l' elettrolita più versatile per tutti i coloranti tranne il Goji, fornendo buone efficienze anche per quanto riguarda le Vinacce e le Melanzane e mostrando l'efficienza migliore con il Sambuco (0,71%). Questo elettrolita ci fornisce delle buone Jsc raggiungendo i 4,26mA con il Sambuco e i 3,93mA con l'Acai.

L'elettrolita G2, al contrario, fornisce dei valori di correnti potenziali rilevabili solo con Sambuco (Tabella 25).

G1	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	1,54	307	0,52	0,25%
acai	3,93	337	0,46	0,61%
corniolo	3,25	367	0,57	0,68%
curcumina	2,75	390	0,57	0,61%
goji	1,26	234	1	0,29%
melanzane	2,77	279	0,47	0,36%
sambuco	4,26	333	0,5	0,71%

Tabella 24. Risultati ottenuti con la soluzione elettrolitica G1

G2	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	/			
acai	0,89	248	1	0,22%
corniolo	0,77	316	0,81	0,20%
curcumina	/			
goji	1,03	364	1	0,38%
melanzane	/			
sambuco	0,73	357	0,73	0,19%

Tabella 25. Risultati ottenuti con la soluzione elettrolitica G2

Gli elettroliti GRAFIELD e BETA, mostrati nella Tabella 26, sono composti da I2 0,04M; GuSNC 0,05M in AN:VN con l'aggiunta di 0,28M TBP. Grafield presenta nella coppia redox anche BMII 0,6M, mentre BETA presenta MPI 0,6M, quindi stessa concentrazione ma composto diverso.

Soluzione elettrolitica	Solvente	Coppia redox	Additivi
GRAFIELD	AN:VN	BMII 0,6M; I2 0,04M; GuSNC 0,05M;	TBP 0,28M
BETA	AN:VN	MPI 0,6M; I2 0,04M; GuSNC 0,05M;	TBP 0,28M

Tabella 26. Composizione soluzione elettrolitica GRAFIELD e BETA

GRAFIELD	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	/			
acai	0,26	264	1	0,07%
corniolo	0,24	235	0,88	0,05%
curcumina	/			/
goji	0,33	239	1	0,13%
melanzane	/			
sambuco	0,4	339	0,8	0,11%

Tabella 27. Risultati ottenuti con la soluzione elettrolitica GRAFIELD

BETA	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	/	/	/	/
acai	0,33	257	0,96	0,08%
corniolo	0,16	158	0,94	0,02%
curcumina	/	/	/	/
goji	0,38	280	1	0,11%
melanzane	/	/	/	/
sambuco	0,21	37	0,3	0,00%

Tabella 28. Risultati ottenuti con la soluzione elettrolitica BETA

I risultati ottenuti da GRAFIELD e BETA sono paragonabili tra loro, il fatto che abbiano al loro interno, per formare la coppia redox, un composto diverso, non ha inciso nei risultati finali infatti risultano entrambi non idonei per essere utilizzati all'interno di dispositivi con coloranti naturali: in entrambi i casi le Jsc risultano essere troppo basse per ottenere delle efficienze significative.

ALFA e RO sono gli ultimi due elettroliti testati, essi sono composti da MPI 0,6M; I2 0,5M in AN:VN, ALFA presenta all'interno della coppia redox anche LiI0,1M mentre RO ha, come additivo, 0,5M TBP.

Soluzione elettrolitica	Solvente	Coppia redox	Additivi
ALFA	AN:VN	MPI 0,6M; LiI 0,1M; I20,05M;	/
RO	AN:VN	MPI 0,6M; I2 0,5M;	TBP 0,5M

Tabella 29. Composizione soluzione elettrolitica GRAFIELD e BETA

ALFA	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	/			
acai	2,33	300	0,49	0,34%
corniolo	1,23	313	0,93	0,36%
curcumina	/			/
goji	1,78	420	0,27	0,20%
melanzane	/			
sambuco	2,93	341	0,57	0,57%

Tabella 30. Risultati ottenuti con la soluzione elettrolitica ALFA

RO	Isc	Voc	FF	EFF%
vinacce	/	/	/	/
acai	0,36	222	1	0,08%
corniolo	0,18	183	0,94	0,03%
curcumina	/	/	/	/
goji	0,27	204	1	0,06%
melanzane	/	/	/	/
sambuco	0,28	247	0,96	0,07%

Tabella 31. Risultati ottenuti con la soluzione elettrolitica RO

RO risulta essere insufficiente anche per tutti i coloranti mostrando efficienze nulle a causa della Isc che è molto bassa in tutti i dispositivi testati, aggirandosi attorno ai 0,28mA. ALFA risulta invece buono, raggiungendo lo 0,57% di efficienza con il Sambuco, lo 0,34% con Acai e il 20% con Goji.

Questo test ha mostrato come, per i coloranti naturali, sia molto importante e meticolosa la ricerca di un elettrolita che sia ottimale e come (anche se pur piccole) variazioni dei composti diano risultati estremamente diversi.

Come si può notare dalla Tabella 31 l'aggiunta di additivi quali TBP e Py in tutti i casi è risultata poco produttiva, questo è un risultato discordante con quelli presenti in letteratura dove ritroviamo gli stessi elettroliti ma testati su coloranti diversi da quelli analizzati in questo studio. I migliori risultati, in termini di efficienze, sono stati ottenuti con: - A6979; -ALFA; -G1.

Tutti e tre gli elettroliti hanno infatti fornito buoni valori di Isc, che si aggirano attorno ai 4mA, di Voc con valori di circa 400mV ed efficienze che vanno da 0,50% a 1,00%, risultati comparabili con quelli presenti in letteratura.

G1 è l'elettrolita che può essere definito standard in quanto lavora con qualsiasi colorante testato anche se A6979 ha fornito le efficienze più elevate.

ELETTROLITA	SOLVENTI	COMPOSIZIONE	ADD	COLORANTE	Isc	Voc	FF
A	AN:VN (85:15)	BMI 0,6M; I2 0,03M; GuSNC 0,1M	TBP 0,5M	goji	0,44	287	/
A6141	AN:VN (85:15)	BMI 0,6M; I2 0,05M	TBP 0,5M	acai	0,28	280	/
A6979	AN:VN (85:15)	BMI 0,6M; LiI 0,1M; I2 0,05M	/	curcumina	3,66	464	0,59
ALFA	AN:VN (85:15)	MPI 0,6M; LiI 0,1M; I2 0,05M	/	sambuco	2,93	341	0,57
BETA	AN:VN (85:15)	MPI 0,6M; I2 0,04M; GuSNC 0,05M	TBP 0,28M	goji	0,38	280	/
D	MPN	BMI 0,6M; I2 0,03M; GuSNC 0,1M	TBP 0,5M	goji	0,45	277	/
G1	3-MPN	I2 0,07M; LiI 0,7M	/	sambuco	4,26	333	0,5
G2	3-MPN	I2 0,07M; LiI 0,7M	Py 0,5M	goji	1,03	364	/
GRAFIELD	AN:VN (85:15)	BMI 0,6M; I2 0,04M; GuSNC 0,05M	TBP 0,28M	goji	0,33	239	/
RO	AN:VN (85:15)	MPI 0,6M; I2 0,5M	TBP 0,5M	sambuco	0,28	247	/

Tabella 31. Comparazione dei risultati ottenuti dai test con gli elettroliti

8.4 Test Simulatore Solare

I test effettuati tramite l'utilizzo del Simulatore Solare (SS) hanno permesso di ottenere dei dati specifici inerenti ai meccanismi interni dei dispositivi. Ogni cella è stata costruita con una superficie attiva di 1cm² ed è stata testata irradiando con una lampada UV-Vis che presenta un fondo di scala di 2000W/m², esso ha lo stesso comportamento di un sistema fotovoltaico: produce un segnale elettrico in funzione della luce incidente, risponde in speciale modo alla luce visibile e la sua risposta dipende anche dalla temperatura della cella (Capitolo 6, paragrafo 6.3.3).

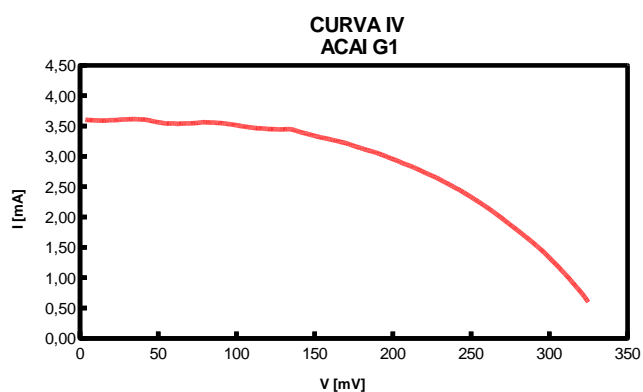
I parametri che vanno a determinare la potenza di conversione (efficienza) nelle DSSC sono:

- J_{sc} : Densità di corrente di corto circuito, è data dall'efficienza del *dye* di raccogliere la luce, è la capacità di iniettare elettroni all'interno del TiO₂ e all'abilità del semiconduttore di trasportarli all'elettrodo.
- V_{oc} : Corrente di circuito aperto, è data dalla differenza degli elettroni nel livello di Fermi del TiO₂ e il potenziale REDOX dell'elettrolita ($E_{fn} - E_{redox}$)/ q
- FF : Fill Factor o fattore di riempimento, fornisce la riduzione della potenza reale rispetto a quella prodotta, $J_{sc} \times V_{oc}$. Il FF è principalmente controllato dalle resistenze totali delle DSSC e dalla ricombinazione delle resistenze.

Nei sottoparagrafi seguenti verranno analizzati i risultati ottenuti per ogni sistema cella-colorante-elettrolita, evidenziando i vari grafici e valori ottenuti.

8.4.1 Acai

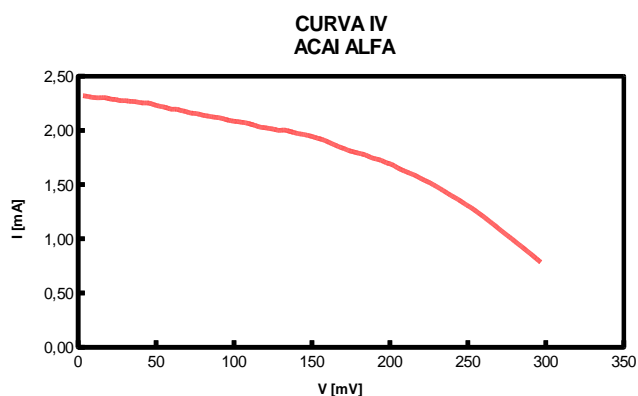
1. Elettrolita G1



CELL	Isc	Voc	FF	Eff.
Acai + G1	3,61	359	0,51	0,60%

Figura 21. Curva IV, Acai + G1 e relative prestazioni elettriche

2. Elettrolita ALFA

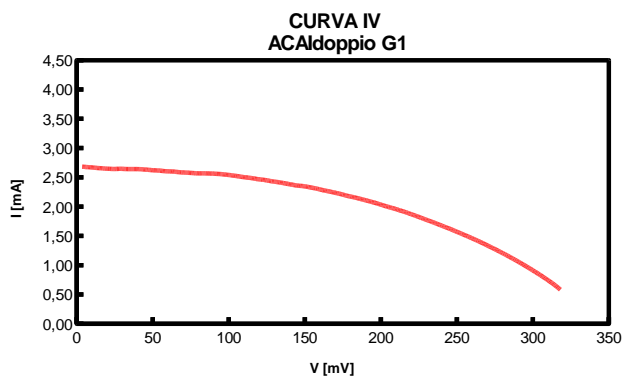


CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Acai + ALFA	2,33	300	0,49	0,34%

Figura 22. Curva IV, Acai + ALFA e relative prestazioni elettriche

Il complesso cella-Acai-G1 (Figura 21) è risultato essere il migliore, per questo motivo è stato effettuato un ulteriore esperimento nel tentativo di aumentarne ancora di più l'efficienza. L'esperimento è consistito nel creare un doppio strato di TiO_2 , (Figura 23) effettuando due diverse cotture e immergendo l'elettrodo all'interno del colorante Acai per 24h, in questo modo si è cercato di ottenere una maggior superficie di contatto tra il TiO_2 e il colorante.

3. Elettrolita G1, AcaiDoppio



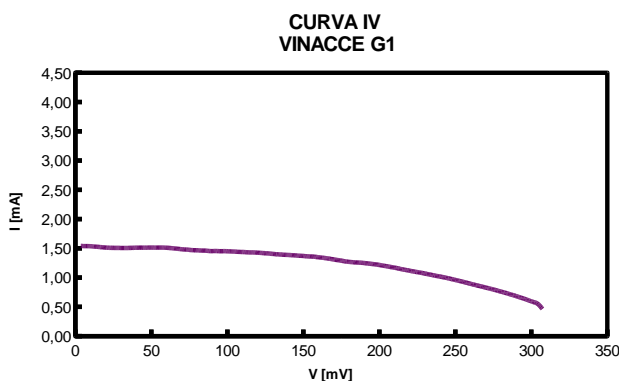
CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Acaidoppio + G2	2,68	321	0,48	0,41%

Figura 23. Curva IV, Acai_doppio + G1 e relative prestazioni elettriche

8.4.2 Vinacce

Le Vinacce (Figura 24) a differenza dell'Acai hanno presentato maggiori problemi durante i test al SS, gli unici risultati ottenuti sono stati quelli in cui si impiegava come soluzione elettrolitica il G1 e il G2.

1. Elettrolita G1



CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Vinacce + G1	1,54	307	0,51	0,25%

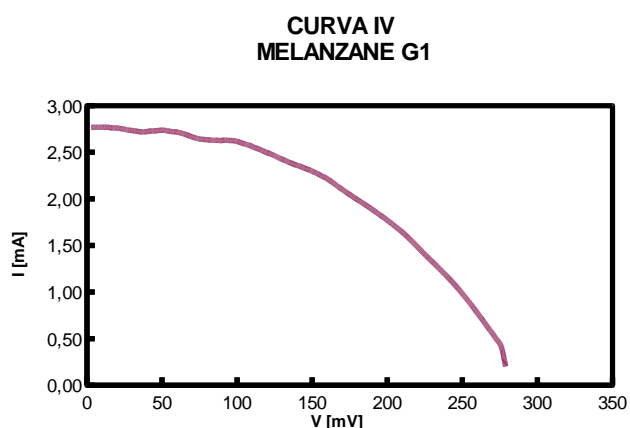
Figura 24. Curva IV, Vinacce + G1 e relative prestazioni elettriche

Le modifiche subite dalle Vinacce durante il processo di vinificazione hanno reso il prodotto instabile e difficile da lavorare, i grafici UV-Vis e le analisi HPLC-preparative effettuate sulle estrazioni dalla vinacce mostrano dei risultati riconducibili ai risultati ottenuti con la lettura al Simulatore Solare.

8.4.3 Melanzane

Le Melanzane, (Figura 25) come già precedentemente detto, sono state scelte come standard di riferimento rispetto agli altri lavori bibliografici. I test svolti mostrano che l'unico complesso che risulta buono è il sistema cella-Melanzana-G1.

1. Elettrolita G1



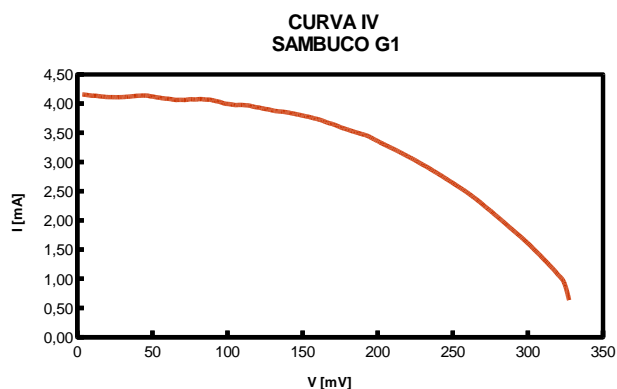
CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Melanzane + G1	2,7	278	0,76	0,50%

Figura 25. Curva IV, Melanzane + G1 e relative prestazioni elettriche

8.4.4 Sambuco

Le celle effettuate con il Sambuco hanno fornito dei buoni risultati con l'utilizzo degli elettroliti ALFA (Figura 26) e G1 (Figura 27).

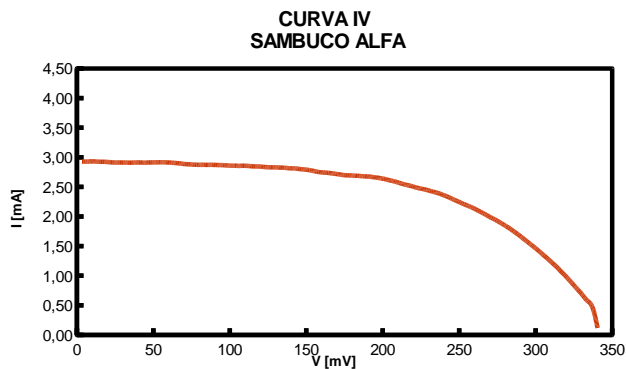
1. Elettrolita G1



CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Sambuco + G1	4,16	327	0,5	0.68%

Figura 26. Curva IV, Sambuco + G1 e relative prestazioni elettriche

1. Elettrolita ALFA



CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Sambuco + ALFA	2,93	341	0,57	0.57%

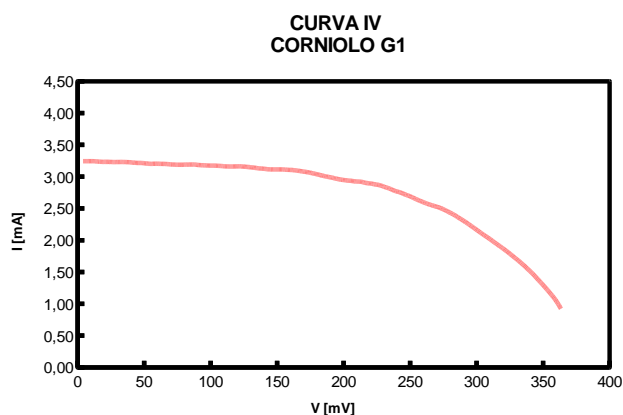
Figura 27. Curva IV, Sambuco + ALFA e relative prestazioni elettriche

G1 e ALFA sono privi di additivi, il complesso REDOX è simile I2:Lil con l'aggiunta di MPI nella soluzione ALFA, mentre il solvente cambia, AN:VN per ALFA mentre MPN per G1.

8.4.5 Corniolo

Il complesso cella-Corniolo-G1 risulta essere il migliore, raggiungendo un'efficienza dello 0,68% (Figura 28).

1. Elettrolita G1



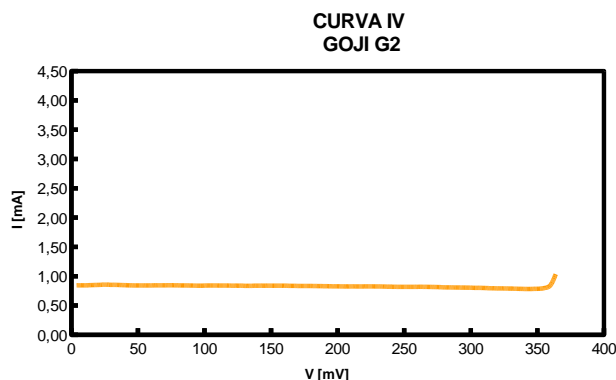
CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Corniolo + G1	3,25	367	0,57	0.68%

Figura 28. Curva IV, Corniolo + G1 e relative prestazioni elettriche

8.4.6 Goji

Il Goji, (Figura 29) mostra dei risultati insoddisfacenti con tutti gli elettroliti testati, le relative curve IV infatti mostrano un andamento anomalo, come si può notare dal Grafico 27.

1. Elettrolita G2



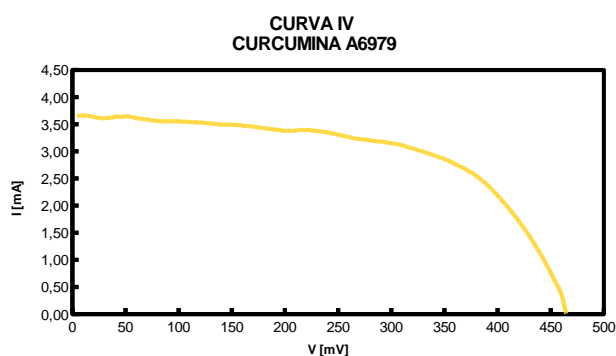
CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Goji + G2	1,03	364	/	/

Figura 29. Curva IV, Goji + G2 e relative prestazioni elettriche

8.4.7 Curcumina

La Figura 30 mostra i risultati ottenuti con il sistema cella-Curcumina-A6979 che raggiunge un'efficienza dell' 1%.

1. Elettrolita A6979



CELLA	Isc	Voc	FF	Eff.
Curcumina + A6979	3,66	464	0,59	1,00%

Figura 30. Curva IV, Curcumina + A6979 e relative prestazioni elettriche

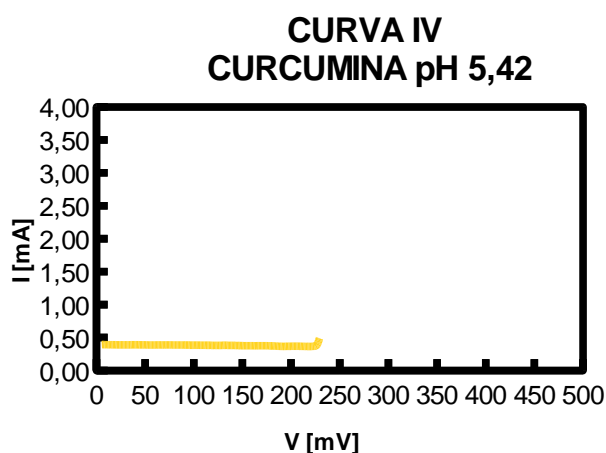
8.5 Test sul pH e sulla Temperatura

Durante il corso di questo studio sono stati effettuati ulteriori test riguardanti la stabilità dei vari estratti andandone a variare i due parametri più importanti: pH

e temperatura.

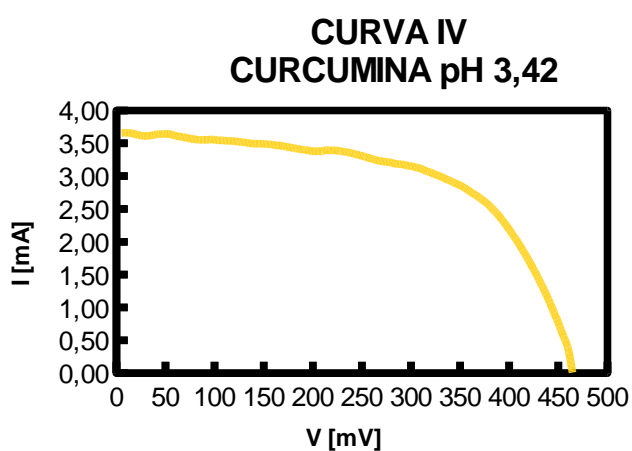
8.5.1 Curcumina

Nei risultati ottenuti analizzando le celle con Curcumina (Figura 28) si può notare che il pH influenza notevolmente le prestazioni delle celle, passando da un'efficienza dell' 11% con pH 5,42, arrivando all'1% con un pH di 3,42 e diminuendo ancora il pH a 1,37 l'efficienza diminuisce allo 0,40%.

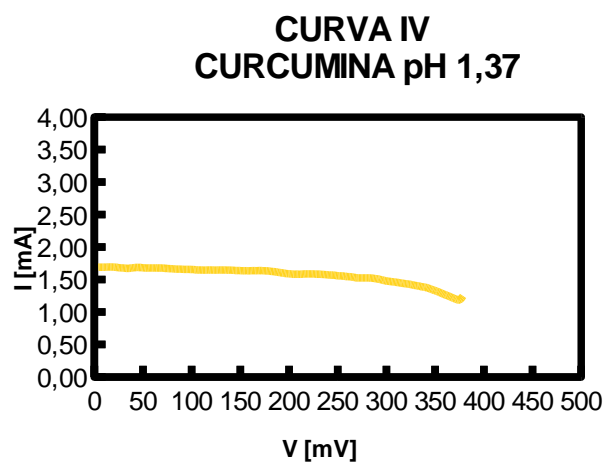


Curcumina	
pH	Efficienza
1,37	0,40%
3,42	1,00%
5,42	0,11%

(a)



(b)



(c)

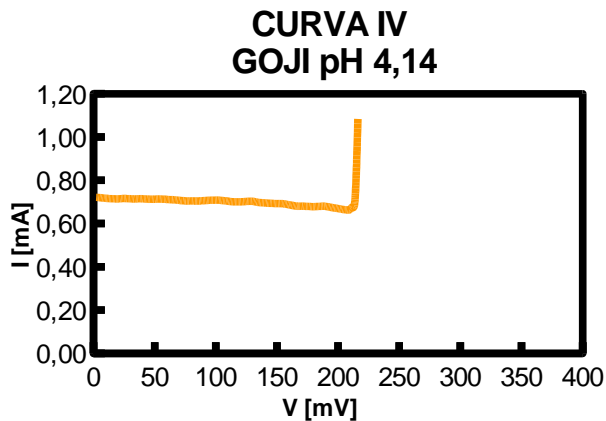
Figura 28. Grafici relativi alle curve IV ottenute variando il pH della soluzione di Curcumina prima di essere depositato sul TiO₂. (a) pH 5,42; (b) pH 3,42; (c) pH 1,37. I valori di pH e le efficienze relative sono mostrati in Tabella.

Anche dalle relative curve IV si può notare come l'andamento varia, a pH 5,42 la curva IV mostra un picco anomalo, quella a pH 1,37 non si chiude mentre a pH 3,42 la curva risulta essere ottimale.

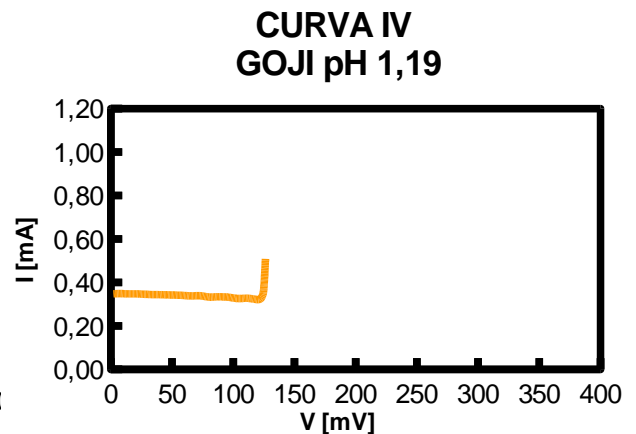
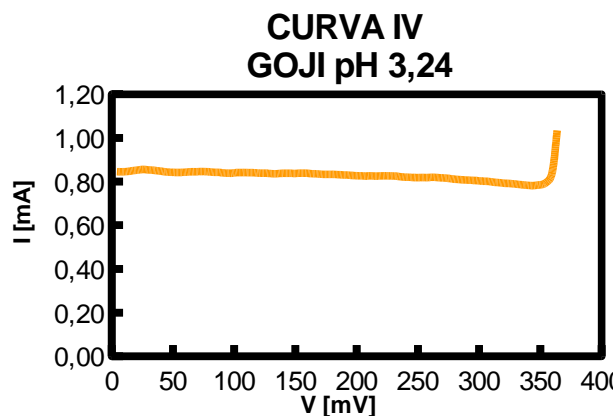
8.5.2 Goji

Il test con il Goji non mostra valori accettabili ai valori di pH testati. Questo è in linea con le aspettative secondo le quali, in base alle prestazioni elettriche, si sono rilevate correnti molto basse.

(a)



Goji	
pH	Efficienza
1,19	/
3,24	/
4,14	/



(b)

(c)

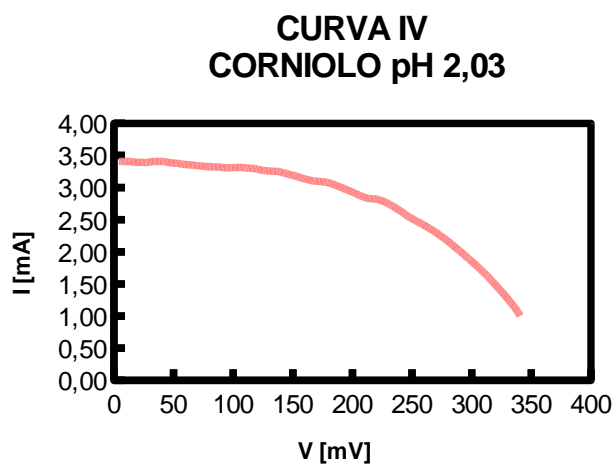
Figura 29. Grafici relativi alle curve IV ottenute variando il pH della soluzione di Goji prima di essere depositato sul TiO₂. (a) pH 4,14; (b) pH 3,24; (c) pH 1,19. I valori di pH e le efficienze relative sono mostrati in Tabella.

8.5.3 Corniolo

Il Corniolo fornisce un'efficienza dello 0,68% se il pH corrisponde a 2,03, a pH più acido, pari a 1 otteniamo una diminuzione dell'efficienza dallo 0,68% allo 0,27%, andando a basificare invece il pH con l'aggiunta di 1000 μ l NaOH abbiamo un'efficienza dello 0,16%.

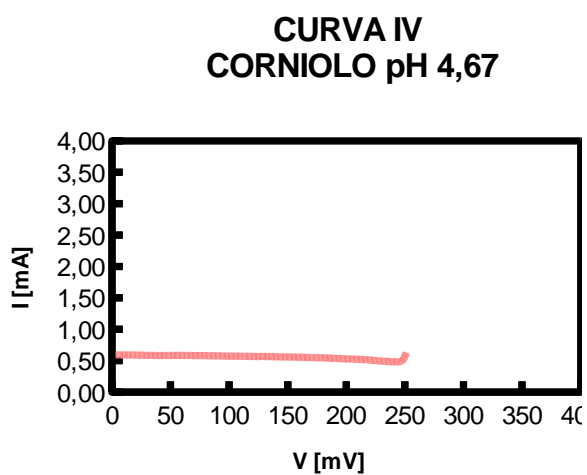
I Grafici rappresentativi delle curve IV (Figura 30) ottenute testando i vari pH

mostrano che il pH 2,03 risulta essere il migliore.

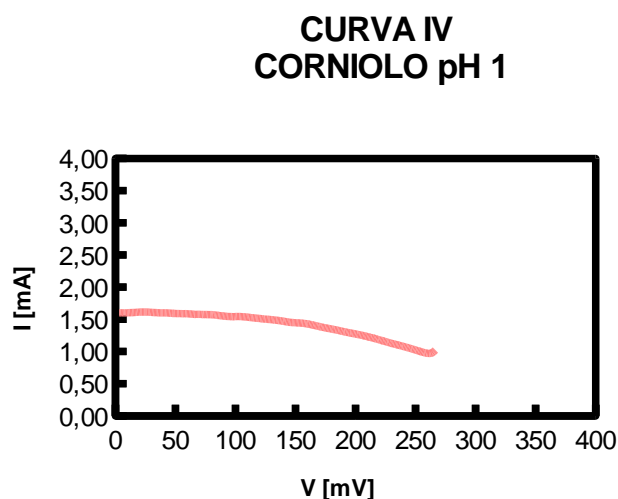


Corniolo	
pH	Efficienza
1	0,27%
2,03	0,68%
4,67	0,16%

(a)



(b)



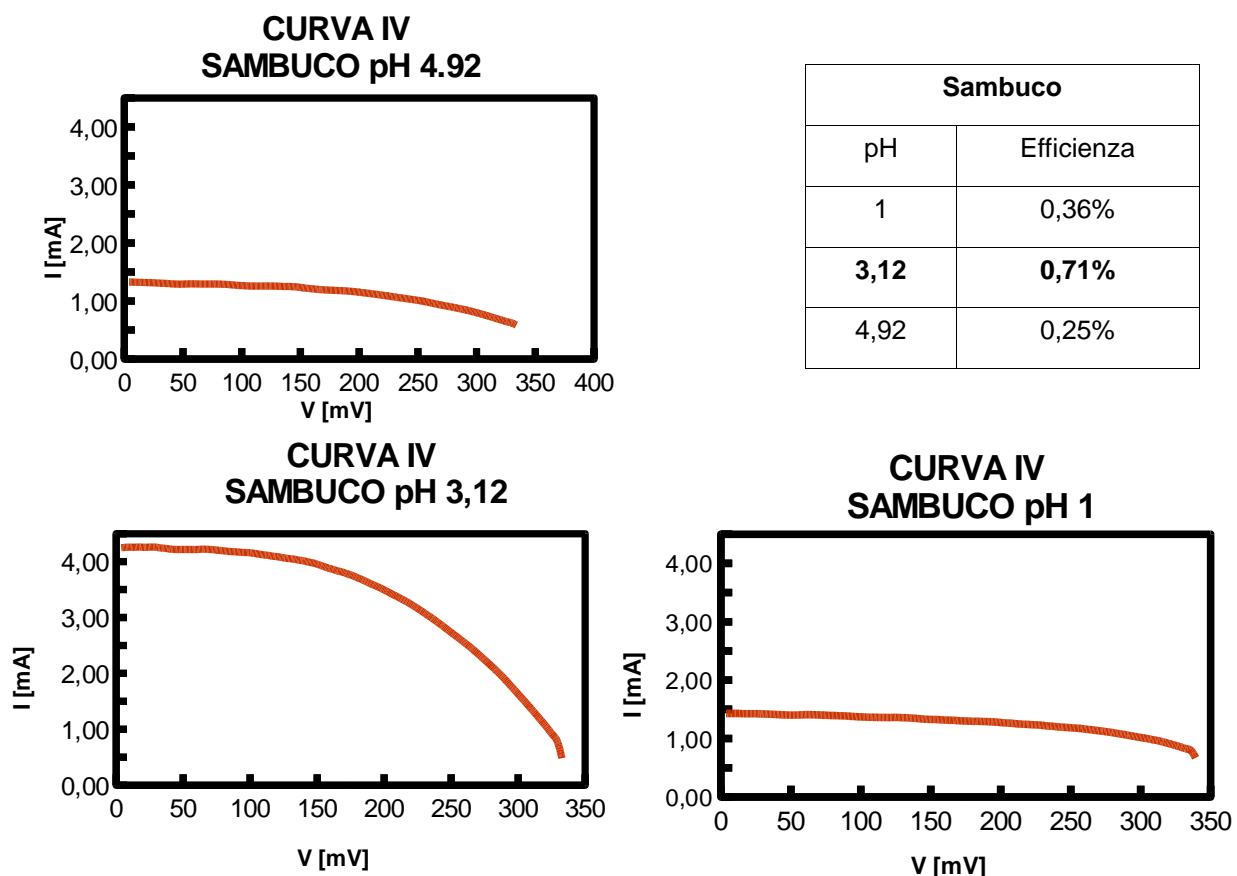
(c)

Figura 30. Grafici relativi alle curve IV ottenute variando il pH della soluzione di Corniolo prima di essere depositato sul TiO₂. (a) pH 4,67; (b) pH 2,03; (c) pH 1. I valori di pH e le efficienze relative sono mostrati in Tabella.

8.5.4 Sambuco

Il valori ottenuti testando vari pH con il Sambuco mostrano che le efficienze migliori si ottengono se si mantiene un pH vicino al 3,12, raggiungendo efficienze dello 0,71%, con un pH più acido, pari a 1, le efficienze arrivano allo 0,36%, aumentando la basicità invece, portando il pH intorno al 4,90 le efficienze diminuiscono allo 0,25%.

(a)



(b)

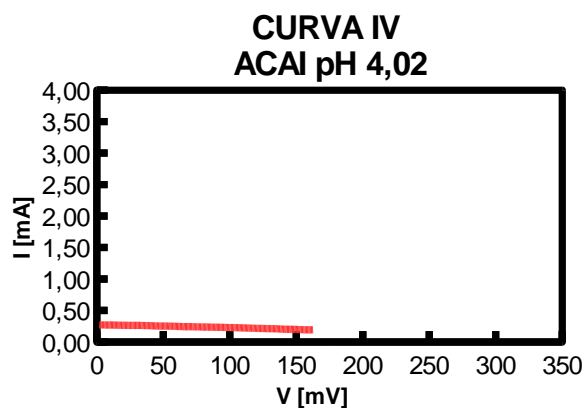
(c)

Figura 31. Grafici relativi alle curve IV ottenute variando il pH della soluzione di Sambuco prima di essere depositato sul TiO₂. (a) pH 4,92; (b) pH 3,12; (c) pH 1. I valori di pH e le efficienze relative sono mostrati in Tabella.

8.5.5 Acai

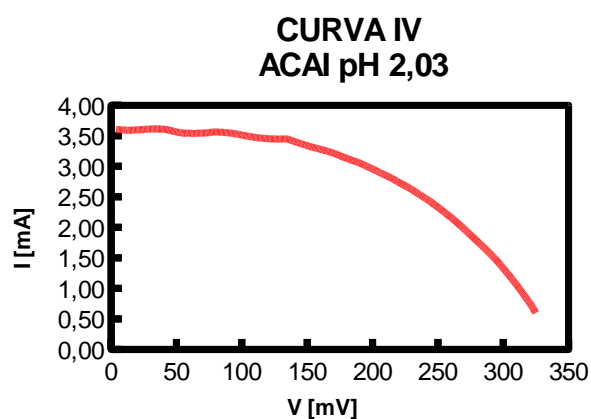
L'Acai, fornisce prestazioni di cella più efficienti quando il pH si aggira attorno al 2,34, l'efficienza infatti raggiunge lo 0,60%, se si aggiungono 1000 µl di NaOH si porta il pH a 4,02 e le efficienze diminuiscono drasticamente dallo 0,60% allo

0,05%, aggiungendo invece 1000 μ l di HCl alla soluzione con pH 2,34 si raggiunge pH1,16 dove le efficienze di abbassano allo 0,29%.

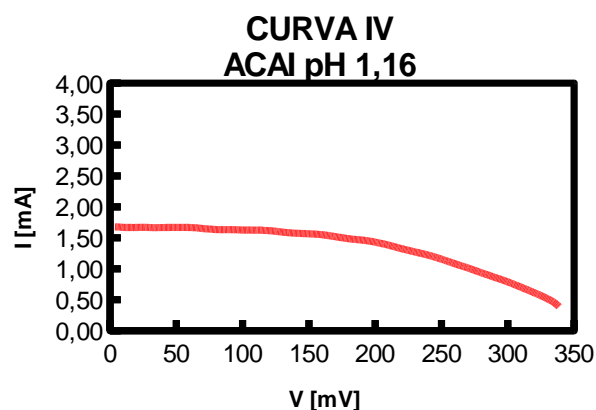


Acai	
pH	Efficienza
1,16	0,29%
2,34	0,60%
4,02	0,05%

(a)



(b)



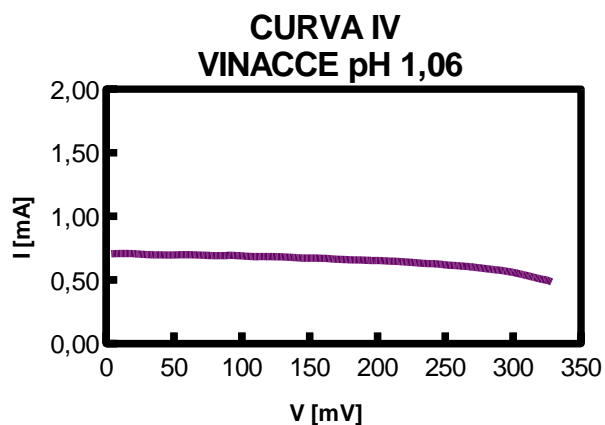
(c)

Figura 32. Grafici relativi alle curve IV ottenute variando il pH della soluzione di Sambuco prima di essere depositato sul TiO₂. (a) pH 4,02; (b) pH 2,03; (c) pH 1,16. I valori di pH e le efficienze relative sono mostrati in Tabella.

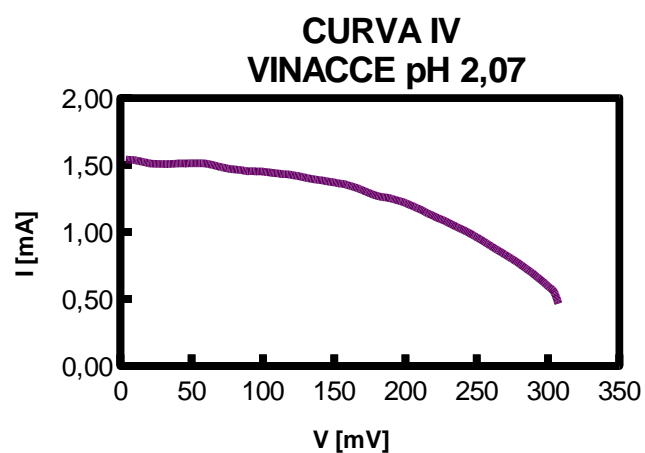
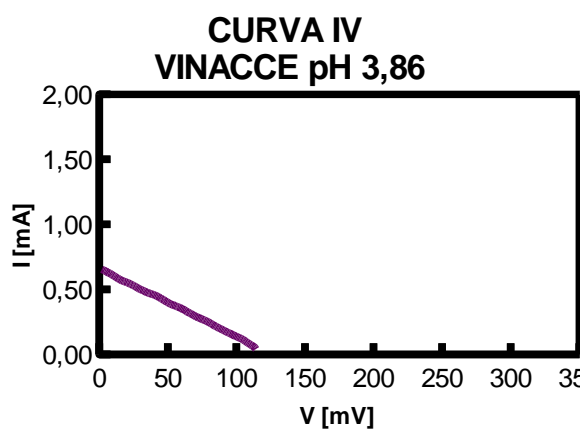
8.5.6 Vinacce

Le Vinacce mostrano un'efficienza dello 0,24% con pH pari a 2,07, se si acidifica l'estrazione e la si porta a pH 1,06 l'efficienza diminuisce allo 0,17% mentre se si basifica, con l'aggiunta di NaOH e la si porta a pH 3,86 l'efficienza è pari allo 0% per cui non abbiamo un flusso continuo di corrente come si può notare anche dalla Figura 33, Grafico (a).

(a)



Vinacce	
pH	Efficienza
1,06	0,17%
2,07	0,24%
3,86	0,00%



(b)

(c)

Figura 33. Grafici relativi alle curve IV ottenute variando il pH della soluzione di Vinacce prima di essere depositato sul TiO₂. (a) pH 3,86; (b) pH 2,07; (c) pH 1,06. I valori di pH e le efficienze relative sono mostrati in Tabella.

8.5.7 Melanzane

Le Melanzane forniscono lo 0,25% a pH 1, aumentando la basicità con l'aggiunta di 1000 μ l di NaOH otteniamo un pH di 2,44 e le efficienze aumentano allo 0,36%, aggiungendo ancora 1000 μ l di NaOH il pH sale a 3,97 e le efficienze scendono drasticamente allo 0,01%, anche in questo caso, come per le Vinacce non c'è corrente, il flusso elettronico non è sufficientemente potente da sostenere un ciclo continuo.

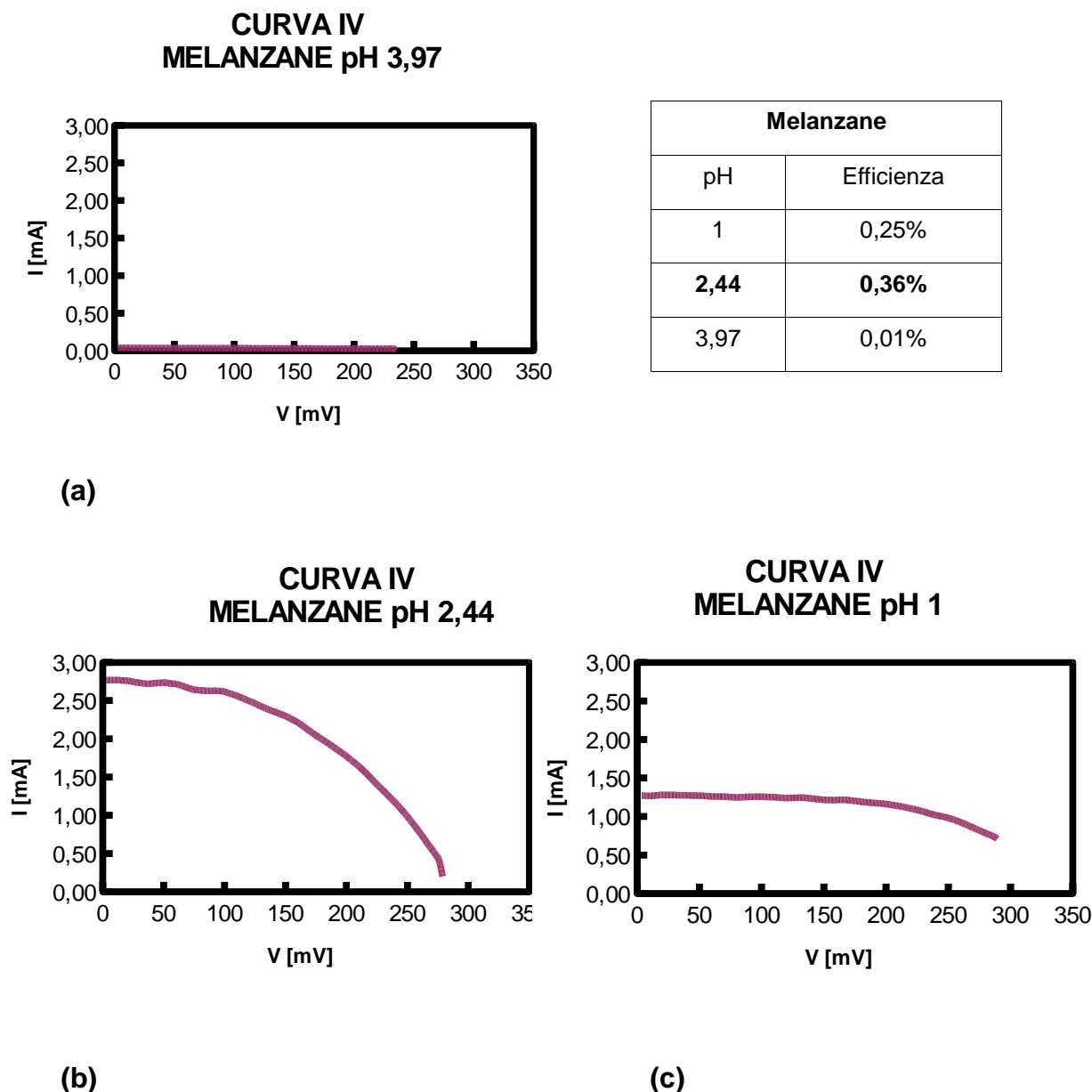


Figura 34. Grafici relativi alle curve IV ottenute variando il pH della soluzione di Melanzane prima di essere depositato sul TiO₂. (a) pH 3,97; (b) pH 2,44; (c) pH 1. I valori di pH e le efficienze relative sono mostrati in Tabella.

Nella Tabella 35 vengono riportati i 3 range di pH che sono stati testati per ogni estratto, è evidente come il pH che può essere definito migliore in termini di efficienze delle DSSC risulti essere il range che va da 2 a 3,50 per ogni tipologia di estratto testata. Il test di pH ha fornito importanti informazioni sul comportamento degli estratti, in questo modo si sono potute aumentare le efficienze delle celle in alcuni casi anche del 50%.

Colorante	Efficienza PH 1-1,50	Efficienza PH 2-3,50	Efficienza PH 3,80-5
Curcumina	0,40%	1,00%	0,11%
Goji	0,06%	0,38%	0,23%
Corniolo	0,27%	0,68%	0,16%
Sambuco	0,36%	0,71%	0,25%
Acai	0,29%	0,60%	0,05%
Vinacce	0,17%	0,24%	0,00%
Melanzane	0,25%	0,36%	0,01%

Tabella 35. Range di pH testati per ogni colorante e relative efficienze dei dispositivi

Sono stati eseguiti dei test sulla temperatura di estrazione in quanto, la temperatura, assieme al pH è un fattore che influenza fortemente l'estrazione e le antocianine stesse.

Le prove di temperatura sono state eseguite per gli estratti che non hanno subito variazioni di temperatura: Melanzana, Sambuco, Corniolo, Goji e Curcumina.

Per quanto riguarda Acai e Vinacce, il tipo di estrazione utilizzata per questi due vegetali comporta variazioni di temperatura considerevoli. Le Vinacce vengono sottoposte a due differenti processi termici, in entrambi la temperatura è di 65°C, valore che corrisponde al punto di ebollizione del solvente: Metanolo. L'Acai, invece, durante l'ultima fase dell'estrazione viene sottoposto a Rotavapor per eliminare i solventi presenti e concentrare l'estratto, in questo caso la temperatura è di 60°C, i solventi presenti sono Dicloromentano e Acetone i quali presentano un punto di ebollizione rispettivamente di 40°C e 56°C.

Considerando che le antocianine vengono degradate e temperature superiori ai 100°C e valutando le temperature di estrazione di Acai e Vinacce, le prove di Temperatura sugli altri estratti sono state effettuate portando la temperatura di estrazione da 20°C (T ambiente) a 60°C.

I risultati ottenuti sono mostrati nella tabella sottostante,

Colorante	Efficienza T ambiente (20°C)	Efficienza T 60°C
Sambuco	0,60%	0,30%
Goji	0,38%	0,06%
Corniolo	0,68%	0,30%
Curcumina	1,00%	0,02%
Melanzane	0,36%	0,00%

Tabella 36. Prove di Temperatura

Come si vede dalla Tabella 36 le prove di Temperatura hanno fornito dei risultati molto importanti riguardanti l'instabilità delle antocianine dovuta al calore, in letteratura i valori di degradazione degli antociani corrispondono a T superiori ai 100°C anche se la loro degradazione inizia prima, attorno agli 80°C. In questo caso, le antocianine presenti negli estratti mostrano delle efficienze nettamente inferiori se vengono estratte a una temperatura di 60°C, per cui si può dedurre che la degradazione avviene anche a temperature più basse degli 80°C.

La curcumina è l'estratto che fornisce i risultati più importanti in termini di efficienze dei dispositivi, infatti, le estrazioni a T ambiente forniscono efficienze dell'1% mentre i risultati ottenuti a T di 60°C mostrano efficienze nulle, in questo caso la temperatura di estrazione ha degradato le molecole funzionali atte ad assorbire la luce, creando probabilmente modificazioni strutturali del cromoforo della molecola.

Questi risultati inducono a pensare che, per quanto riguarda Vinacce ed Acai, le temperature di estrazione potrebbero essere andate a degradare parte degli antociani presenti nel vegetale, ma, tra le varie estrazioni testate per Acai e Vinacce, quelle a temperatura elevata sono risultate le sole in grado di estrarre

parte degli antociani da questi composti. Acai e Vinacce sono gli unici due vegetali che sono stati già precedentemente trattati, prima di essere sottoposti all'estrazione in laboratorio, questo fattore ha influenzato notevolmente i risultati dei dispositivi. La fermentazione avvenuta nelle Vinacce e la liofilizzazione dell'Acai limitano la possibilità di ottenere un'estrazione più efficiente.

8.6 Mix-dye: Acai-Curcumina

Grazie alle analisi e ai risultati riscontrati è stato possibile creare un *dye* che avesse le proprietà dei due *dye* considerati migliori: Acai e Curcumina.

Le analisi UV-Visibili riportate nella Figura 37 mostrano in dettaglio l'area sottesa che risulta dalla somma dei due coloranti.

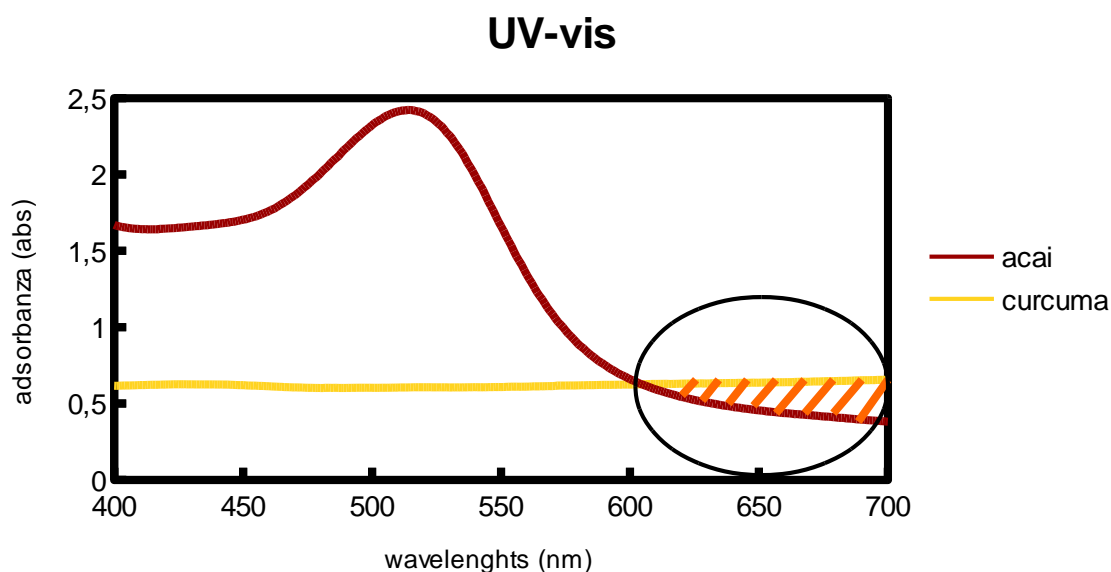


Figura 37. Sovrapposizione analisi UV-Vis di Acai e Curcumina

Le analisi tramite il SS hanno fornito dei buoni risultati da questo test, hanno infatti permesso di raggiungere l'efficienza dell' 1,54%. In questo caso possiamo notare come la *Voc* sia drasticamente aumentata a causa del maggiore quantitativo di antociani presenti nel mix-dye (Figura 38).

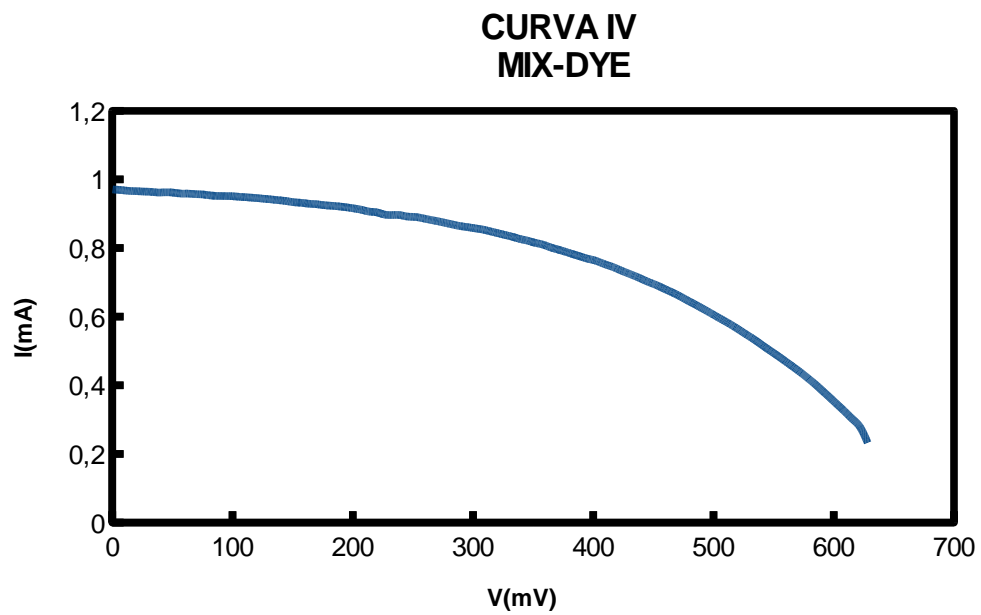


Figura 38. Curva IV, mix-dye e relative prestazioni elettriche

CELLA mix-dye	Isc(mA)	Voc(mV)	FF	Efficienza
Acai-Curcumina + G1	0,97	628	0,51	1,54%

Capitolo 9. RIEPILOGO e CONCLUSIONI

9.1 Discussione dei risultati ottenuti dai vari test

L'utilizzo di più tecniche estrattive, svariate soluzioni elettrolitiche, variazioni di pH e temperatura hanno fornito uno spettro di valori che, se analizzati insieme, forniscono un quadro ben definito del sistema cella-colorante preso in esame.

Estrazioni

Le varie estrazioni effettuate durante questo studio hanno permesso di individuare il tipo di metodo estrattivo migliore per ogni tipologia vegetale indagata (Capitolo 5, paragrafo 5.4).

Come elencato dalla Tabella 1 possiamo notare che a seconda del campione utilizzato la tecnica estrattiva cambia, questo è dovuto a due fattori principali:

- quantità e qualità antocianine/pigmenti presenti nel vegetale indagato;
- freschezza e trattamenti subiti.

Campione	Estrazione	Tempo di estrazione	Temperatura di estrazione
Melanzana	EtOH – H ₂ O/HCl0,1M	24h	T ambiente (22°C)
Vinacce	MeOH/Soxlet/Rotavapor	24h	65°C
Acai	Acetone/Diclorometano/ H ₂ O/Rotavapor	1h	65°C
Corniolo	H ₂ O/HCl0,1M	24h	T ambiente (22°C)
Goji	H ₂ O/HCl0,1M	24h	T ambiente (22°C)
Sambuco	H ₂ O/HCl0,1M	24h	T ambiente (22°C)
Curcumina	EtOH	30'	T ambiente (22°C)

Tabella 1. Tecniche estrattive, tempo di estrazione e Temperatura

I vegetali freschi, che non hanno subito modifiche strutturali quali: Melanzane, Corniolo, Sambuco e Goji, hanno mostrato un maggior potere estrattivo con l'utilizzo di acqua acidificata allo 0,1M per un periodo di 24h a Temperatura

ambiente.

Estrazioni con l'utilizzo di acqua acidificata a concentrazioni 1 M e 3 M mostrano invece un potere estraente minore. L'Acai, essendo stato acquistato in forma liofilizzata e quindi, sottoposto a modificazioni strutturali, ha fornito risultati solo con l'impiego della tecnica estrattiva a bi-fase in cui si è riusciti a separare la parte pigmentata (antocianine). La temperatura di estrazione in questo caso è di 65°C, temperatura utile a far evaporare i solventi utilizzati.

Anche le Vinacce, essendo un sottoprodotto del processo di vinificazione dell'uva, hanno subito trattamenti e modifiche sostanziali, l'unica tecnica risultata utile è stata quella che ha impiegato l'ausilio del Soxhlet, strumento che ha permesso di aumentare il potere estraente, anche in questo caso la Temperatura di estrazione è di 65°C.

Per la Curcumina invece, essendo stata acquistata in polvere dalla ditta Sigma-Aldrich, è stata eseguita l'estrazione in etanolo, come indicato nelle informazioni specifiche del prodotto. Sono stati effettuate prove di solubilità anche con acqua acidificata ma non hanno riportato risultati soddisfacenti.

HPLC-preparative

L'impiego della strumentazione HPLC-preparative ha permesso un' analisi accurata dei vari estratti. Grazie agli standard di riferimento utilizzati, che corrispondono a 3 delle 5 antocianine maggiormente presenti nei vegetali, si è potuto investigare quantità e qualità degli antociani presenti, ottenuti mediante le varie tecniche estrattive (Tabella 2).

Standard	Vinacce	Melanzane	Acai	Goji	Corniolo	Sambuco
Cyanidin 3-O-Glucoside	0	0,03	0,02	0,9	270,2	654,03
Cyanidin 3-O-Rutinoside	6,02	25,77	194,46	32,85	0	7,79
Pelargonidin 3-Glucoside	16,44	12,63	101,56	0,07	0	16,73

Tabella 2. Risultati HPLC per gli estatti testati

I risultati mostrano che Acai presenta un elevato quantitativo di *Cyanidin 3-O-Rutinoside* e *Pelargonidin 3-Glucoside* mentre il Sambuco è ricco di *Cyanidin 3-O-Glucoside*, seguito dal Corniolo che presenta però un valore più basso in *Cyanidin 3-O-Glucoside* rispetto al Sambuco. Vinacce, Melanzane e Goji sono gli estratti che presentano minor quantitativo di queste antocianine, in specifico si può notare che questi campioni hanno un valore basso e in alcuni casi nullo (Vinacce) di *Cyanidin-3-O-Glucoside*. Vinacce e Melanzane presentano *Cyanidin 3-O-Rutinoside* e *Pelargonidin 3-Glucoside* anche se in quantitativi inferiori rispetto ad Acai.

UV-Visibile

I test ottenuti tramite l'impiego della strumentazione UV-Visibile hanno permesso di valutare le lunghezze d'onda su cui ogni estratto lavora, il Grafico 1 mostra i risultati ottenuti per tutti i campioni.

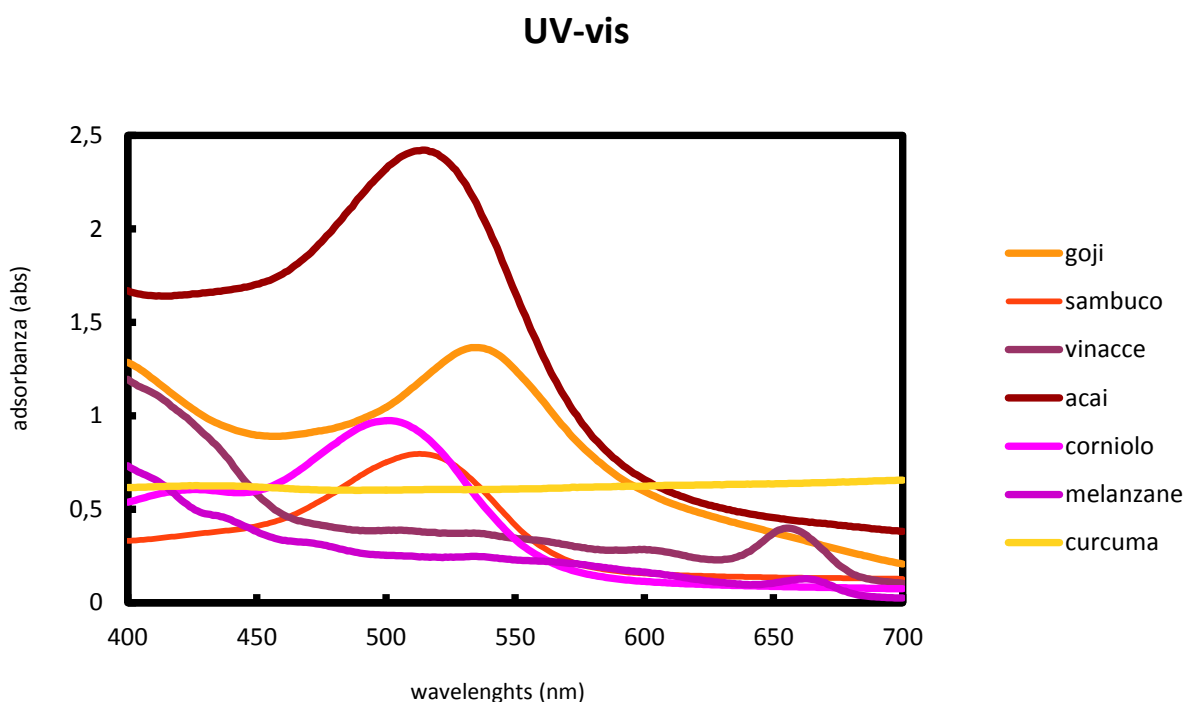


Grafico 1. Spettri di assorbimento a confronto dei campioni testati

Come si può notare dal Grafico 1 l'Acai risulta essere l'estratto che presenta un maggior potere assorbente. La Curcumina è l'unico estratto che assorbe anche a lunghezze d'onda superiori a 650nm, questa valutazione ha portato lo sviluppo di un *mix-dye* formato da Acai e Curcumina con lo scopo di aumentare

lo spettro di assorbimento del *dye* e quindi le relative performance delle DSSC.

Soluzioni elettrolitiche

I test effettuati sulle 10 soluzioni elettrolitiche hanno permesso di individuare le soluzioni più adatte per ogni estratto e identificare un elettrolita funzionale per tutti gli estratti, come si può vedere dalla Tabella 3.

Estratto	Soluzione elettrolitica
Vinacce	G1
Acai	G1
Melanzane	G1
Sambuco	G1/ALFA
Corniolo	G1/ALFA
Goji	G1/G2
Curcumina	G1/A6979

Tabella 3. Soluzioni elettrolitiche migliori per ogni estratto

G1 è risultato essere l' elettrolita più versatile per tutti i coloranti, fornendo buone efficienze anche per quanto riguarda le Vinacce e le Melanzane e mostrando l'efficienza migliore con il Sambuco (0,71%). Questo elettrolita ci fornisce delle buone J_{sc} raggiungendo i 4,26mA con il Sambuco e i 3,93mA con l'Acai.

Questi test hanno mostrato inoltre come, elettroliti formati da additivi, vanno a limitare le prestazioni delle DSSC. Solo l'elettrolita G2, che presenta al suo interno 0,5M di Py, fornisce buoni risultati con il Goji, ottenendo un'efficienza dello 0,38% rispetto alle celle testate con G1 (privo di Py ma con stessa composizione chimica del G2) che danno valori leggermente più bassi dello 0,29%.

G1 è l'elettrolita che può essere definito *standard* in quanto funziona con qualsiasi colorante testato anche se A6979 ha fornito le efficienze più elevate.

Solar Simulator

I test effettuati al Solar Simulator hanno permesso di ottenere le caratteristiche curve IV e i parametri elettrici dei dispositivi.

Nella Tabella 4 vengono riportati i valori di I_{sc} , V_{oc} , FF ed *efficienza* per ogni

sistema *dye-elettrolita* risultato migliore.

Dye-elettrolita	Isc(mA)	Voc(mV)	FF	Efficienza
Vinacce-G1	1,54	307	0,51	0,25%
Acai-G1	3,61	359	0,51	0,60%
Melanzane-G1	2,7	278	0,76	0,50%
Sambuco-G1	4,16	327	0,5	0,68%
Corniolo-G1	3,25	367	0,57	0,68%
Goji-G2	1,03	364	1	0,38%
Curcumina-A6979	3,66	464	0,59	1,00%

Tabella 4. Risultati migliori SS per ogni sistema dye-elettrolita

Questi risultati mostrano come le celle formate da Curcumina-A6979 diano dei buoni risultati, arrivando all'1% di efficienza.

Se si vanno ad analizzare i valori di *Isc* e *Voc* si può notare come:

- l'aumento della *Isc* influisce direttamente sulle prestazioni delle celle, infatti i risultati migliori si sono ottenuti con Curcumina-A6979, Corniolo-G2, Sambuco-G1 e Acai-G1, dove la *Isc* è superiore ai 3,20mA;
- la *Voc* risulta invece stabile per tutti i campioni, fornendo valori che si aggirano dai 300 ai 500mV.

PH e Temperatura

I test effettuati sul pH e le Temperature di estrazione hanno permesso di identificarne i valori migliori in termini di potere estraente, stabilità e quindi prestazioni delle DSSC realizzate. La Tabella 5 mostra i risultati ottenuti da questi test.

Dye	pH	Temperatura di estrazione
Vinacce	2,07	65°C
Acai	2,34	60°C
Melanzane	2,44	20°C
Sambuco	3,12	20°C
Corniolo	2,03	20°C
Goji	3,24	20°C
Curcumina	3,42	20°C

Tabella 5. Valori pH e Temperatura degli estratti

Si può notare come, per tutti gli estratti, il pH migliore risulta essere tra valori 2-3,50, mentre per quanto riguarda la Temperatura di estrazione si è potuto verificare come alte temperature vanno ad influenzare negativamente il potere estraente. Solo per Vinacce ed Acai sono state utilizzate temperature elevate per far evaporare i solventi utilizzati durante l'estrazione. Le antocianine sono molecole altamente instabili a temperature superiori ai 100°C, perciò risulta importante cercare di mantenere una temperatura di estrazione più bassa possibile con dei valori di pH nel range 2-3,50.

9.2 Conclusioni

In conclusione, le analisi e i test effettuati durante questo periodo di Dottorato di Ricerca, hanno permesso di studiare approfonditamente le DSSC, sensibilizzate con coloranti naturali.

Si è potuto vedere come, a seconda del vegetale impiegato, le tecniche estrattive e i loro parametri (pH e Temperatura) vadano ad influenzare il potere estraente e di conseguenza le performance all'interno dei dispositivi. L'impiego di svariate soluzioni elettrolitiche ha permesso di identificare un elettrolita che abbiamo definito standard in quanto efficiente per tutti gli estratti. La presenza di additivi negli elettroliti (paragrafo 7.3.1) quasi sempre corrisponde ad un aumento delle prestazioni di DSSC convenzionali; nei casi studiati in questa tesi tramite l'utilizzo di coloranti naturali si è notato che non si ha lo stesso trend e si mostrato come la presenza di Pyridina e Tert-butylpyridina, abbassino notevolmente la Isc delle celle.

I risultati ottenuti con la strumentazione UV-Vis hanno permesso invece di

verificare come variano le lunghezze d'onda e l'assorbanza a seconda del tipo di colorante impiegato, mostrando che l'Acai presenta un più ampio range di assorbimento mentre la Curcumina presenta l'assorbimento costante anche a lunghezze d'onda superiori a 650nm, questa valutazione ha permesso di creare un *mix-dye* in cui l'impiego di due coloranti diversi possa andare ad aumentare le prestazioni delle celle. Infatti i dispositivi realizzati con Acai-Curcumina hanno fornito dei valori di efficienza migliori rispetto al *dye* singolo, passando dall'1% ottenuto con la Curcumina all' 1,54% ottenuto tramite il mix Acai-Curcumina. In definitiva questo Dottorato di Ricerca ha messo in luce degli aspetti relativi alla tecnologia fotovoltaica di terza generazione che ancora non erano stati analizzati: l'utilizzo di nuovi vegetali, rispetto a quelli presenti in letteratura, varie soluzioni elettrolitiche e l'ausilio di tutte le tecniche sperimentali permettendo così di avere un quadro d'insieme definito e da cui poter continuare a sviluppare DSSC che siano efficienti, eco-compatibili e stabili nel tempo.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare:

- La Prof.ssa Maria Francesca Ottaviani per avermi dato la possibilità di svolgere questo Dottorato di Ricerca.
- Tutto il Gruppo di lavoro del laboratorio di Chimica-Fisica (Michela, Concetta e Alessandro) con cui ho avuto modo di confrontarmi e condividere esperienze lavorative, formative e di vita.
- Il Prof.re Mahmut Kus e i suoi collaboratori per avermi aiutato a portare a termine dei risultati essenziali per questo studio e per avermi dato modo di scoprire una realtà scientifica diversa da quella italiana.
- Un ringraziamento particolare va al mio co-relatore Alberto Fattori, per essere sempre stato presente, anche nelle mie “assenze”, per avermi sopportato e aiutato quando ne ho avuto bisogno, per avermi regalato sorrisi nei momenti più bui e avermi insegnato come si lavora in un laboratorio, perché, “non siamo in cucina”.
- Grazie alla vita che mi ha portato a fare queste esperienze e conoscere queste persone meravigliose.